

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition 04 janvier 2001 (04.01.01)	
Demande internationale no: PCT/FR00/01760	Référence du dossier du déposant ou du mandataire: AM 1503/FOH
Date du dépôt international: 23 juin 2000 (23.06.00)	Date de priorité: 28 juin 1999 (28.06.99)
Déposant: VALOT, Emeryc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:27 septembre 2000 (27.09.00)☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:2. L'élection ☒ a été faite☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: J. Zahra no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---





Translation

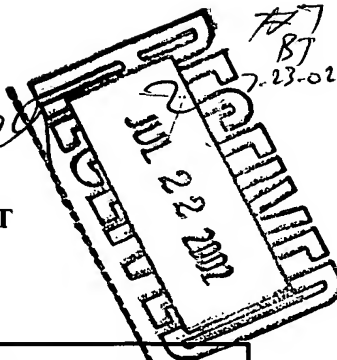
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/018,820



Applicant's or agent's file reference AM 1503/FOH	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01760	International filing date (day-month-year) 23 June 2000 (23.06.00)	Priority date (day-month-year) 28 June 1999 (28.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23F 11/10		
Applicant ATOFINA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

MAILED  
JUL 16 2002  
GROUP 1700

Date of submission of the demand 27 September 2000 (27.09.00)	Date of completion of this report 16 March 2001 (16.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01760

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☐ the description. pages 1-12 . as originally filed.  
 pages \_\_\_\_\_ . filed with the demand.  
 pages \_\_\_\_\_ . filed with the letter of \_\_\_\_\_ .  
 pages \_\_\_\_\_ . filed with the letter of \_\_\_\_\_ .
- ☐ the claims. Nos. 1-10 . as originally filed.  
 Nos. \_\_\_\_\_ . as amended under Article 19.  
 Nos. \_\_\_\_\_ . filed with the demand.  
 Nos. \_\_\_\_\_ . filed with the letter of \_\_\_\_\_ .  
 Nos. \_\_\_\_\_ . filed with the letter of \_\_\_\_\_ .
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_ . as originally filed.  
 sheets/fig \_\_\_\_\_ . filed with the demand.  
 sheets/fig \_\_\_\_\_ . filed with the letter of \_\_\_\_\_ .  
 sheets/fig \_\_\_\_\_ . filed with the letter of \_\_\_\_\_ .

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims. Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The present application relates to optionally antifreeze multi-metal corrosion inhibiting compositions that include a system of organic inhibitors, and the method for adding such compositions to heat transfer fluids.

Each of the four organic inhibitors is separately known from the prior art. However, compositions as defined in independent Claims 8 and 9 that include all four inhibitors are not known from the available prior art. Therefore, the subject matter of the present application is considered novel within the meaning of PCT Article 33(2).

The subject matter of Claims 1 to 10 further relates to an alternative to the known means for inhibiting multi-metal corrosion using heat transfer fluids. According to the examples, such compositions have an inhibiting effect greater than the other compositions known from the prior art and comparable to that of mineral compositions that are a danger to the environment. Therefore, the subject matter of Claims 1-10 is considered to involve an inventive step within the meaning of PCT Article 33(3).



**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Typographical errors in the original French document:

Page 5, line 22: "poids" instead of "pondéraux",

Page 9, line 20: "1 mg/cm/week" instead of "1  
mg/cm<sup>2</sup>/week",

Table 1, page 10: ASTM D 1384 test of the V8  
composition on solder, "-44.4" instead of "-4.4",

Page 12, line 19: "nécessiter",

Claim 10: "according to Claim 7" instead of  
"according to Claim 9".





## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. To the extent that Claims 8 and 9 can be understood on the basis of the description, page 6, line 17 to page 7, line 11, these claims relate to parent compositions that are to be diluted with a view to carrying out the method according to Claim 1. However, the composition of Claim 9 is defined by a concentration range from 0.1 to 10% by weight of the inhibiting composition according to Claim 8. The inhibiting composition according to Claim 8 is from 10 to 60% by weight of the inhibiting system according to Claims 1 to 5. As a result, the composition of Claim 9 is 0.01% to 6% by weight of the inhibiting system according to Claims 1 to 5. Such a parent solution, diluted or not, can therefore have an inhibiting system concentration lower than that required for carrying out the method according to Claim 1. Consequently, there is an inconsistency between the subject matter of Claims 1 and 9.
2. The phrase "in particular an ethanol radical" used in Claim 1 (page 15, line 10) and in the description, page 5, line 17, is vague and ambiguous and casts doubt on the meaning of the technical feature to which it refers. The subject matter of said claim has therefore not been clearly defined (PCT Article 6).
3. The weight ratio shown as "I + II/III" in Claim 2 and on page 5, line 21 was interpreted as "(I + II)/III" on the basis of the description, page 5,



**VIII. Certain observations on the international application**

line 20.

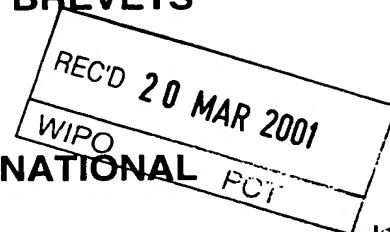


# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)





Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1503/FOH	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01760	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 28/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C23F11/10		
Déposant ATOFINA		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 27/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 16.03.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Brisson, O N° de téléphone +49 89 2399 8449 



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01760

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

**Description, pages:**

1-12                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-10                      version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
  - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
  - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.
4. Les modifications ont entraîné l'annulation :
- ☐ de la description,      pages :
  - ☐ des revendications,    n°s :
  - ☐ des dessins,            feuilles :



4

4



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01760

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	1-10
	Non : Revendications	

Activité inventive	Oui : Revendications	1-10
	Non : Revendications	

Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-10
	Non : Revendications	

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :  
**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :  
**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

La présente demande a pour objet des compositions inhibitrices de corrosion multimétaux, antigel ou non comprenant un système d'inhibiteurs organiques ainsi que le procédé consistant à incorporer de telles compositions dans des fluides de transfert de chaleur.

Chacun des quatre inhibiteurs organiques est indépendamment connu de l'état de l'art antérieur. Cependant, des compositions telles que définies dans les revendications indépendantes 8 et 9 les incorporant tous les quatre ne sont pas connues de l'état de l'art antérieur disponible. Par conséquent l'objet de la présente demande est considéré comme nouveau au sens de l'Article 33(2) PCT.

L'objet des revendications 1 à 10 représente en outre une alternative aux moyens connus pour inhiber la corrosion multimétaux par les fluides de transfert de chaleur. D'après les exemples, de telles compositions présentent un effet inhibiteur supérieur aux autres compositions connues de l'état de l'art antérieur et de l'ordre de grandeur de compositions minérales présentant un danger pour l'environnement. Par conséquent, l'objet des revendications 1-10 est considéré comme impliquant une activité inventive au sens de l'Article 33(3) PCT.

**Concernant le point VII**

**Irrégularités dans la demande internationale**

Fautes de frappes :

page 5, ligne 22 : "poids" au lieu de "pondéraux"

page 9, ligne 20 : "1 mg/cm/semaine" au lieu de "1 mg/cm<sup>2</sup>/semaine"

tableau 1, page 10 : test ASTM D 1384 de la composition V8 sur soudure, "-44,4" au lieu de "-4.4"

page 12, ligne 19 : "nécessiter"

revendication 10 : "selon la revendication 7" au lieu de "selon la revendication 9"



**Concernant le point VIII****Observations relatives à la demande internationale**

1. Pour autant que les revendications 8 et 9 peuvent être comprises sur la base de la description page 6, lignes 17 à page 7, ligne 11, ces revendications ont pour objet des compositions mères donc destinées à être diluées en vue de la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1. Cependant la composition de la revendication 9 est définie par un domaine de concentration de 0.1 à 10% en poids de la composition inhibitrice selon la revendication 8. La composition inhibitrice selon la revendication 8 tirant elle-même de 10 à 60% en poids du système inhibiteur selon les revendications 1 à 5. Il en résulte que la composition de la revendication 9 titre de 0,01% à 6% en poids du système inhibiteur selon les revendications 1 à 5. Une telle solution mère diluée ou non est donc susceptible de présenter une concentration en système d'inhibiteurs inférieure à celle nécessaire à la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1. Par conséquent il existe une incohérence entre l'objet des revendications 1 et 9.

2. Les termes "en particulier un reste éthanol" utilisés dans la revendication 1 (page 15, ligne 10) et dans la description page 5, ligne 17 sont vagues et équivoques, et laissent un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle ils se réfèrent. L'objet de ladite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).

3. le rapport pondéral noté "I + II/III" dans la revendication 2 et page 5, ligne 21 a été interprété comme "(I + II)/III" sur la base de la description page 5 ligne 20.



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>AM 1503/FOH</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 01760</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <div style="text-align: center;"><b>23/06/2000</b></div>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <div style="text-align: center;"><b>28/06/1999</b></div>
Déposant <b>ATOFINA</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

**4. En ce qui concerne le titre,**

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**5. En ce qui concerne l'abrégé,**

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

**6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°**

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.





# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01760

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C23F11/10 C09K5/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23F C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 93 09670 A (CG CHEMIE GMBH) 27 mai 1993 (1993-05-27) page 18, alinéas 3,4; revendication 14; exemple 58	8
A	GB 2 194 782 A (CIBA GEIGY AG) 16 mars 1988 (1988-03-16) page 3, ligne 4-13; revendications 1,11	1,4,5,7, 8
A	EP 0 553 962 A (CIBA GEIGY AG) 4 août 1993 (1993-08-04) page 7, ligne 3-14; revendications 1,2	1,5
A	EP 0 046 139 A (CIBA GEIGY AG) 17 février 1982 (1982-02-17) page 6, alinéa 1; revendications 1,8	1,5
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Torfs, F



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01760

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13 octobre 1993 (1993-10-13) revendications 1-4, 10 ----	1, 3, 4, 7, 8
A	US 5 749 947 A (GEKE JUERGEN ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) revendication 1 ----	1
A	US 4 130 524 A (BOERWINKLE FRED P ET AL) 19 décembre 1978 (1978-12-19) colonne 3, ligne 54-64; revendication 1 -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9309670	A	27-05-1993	DE 4138090 A	27-05-1993
			AT 146338 T	15-01-1997
			AU 671422 B	29-08-1996
			AU 2648892 A	15-06-1993
			BR 9206775 A	07-11-1995
			CA 2123872 A	27-05-1993
			CZ 9401234 A	15-03-1995
			DE 59207737 D	30-01-1997
			EP 0614333 A	14-09-1994
			ES 2097926 T	16-04-1997
			FI 942274 A	16-05-1994
			HU 66953 A	30-01-1995
			JP 7505610 T	22-06-1995
			NO 941865 A	18-05-1994
			US 5776934 A	07-07-1998
GB 2194782	A	16-03-1988	NONE	
EP 0553962	A	04-08-1993	CA 2087393 A	19-07-1993
			JP 5255873 A	05-10-1993
EP 0046139	A	17-02-1982	CA 1161632 A	07-02-1984
			DE 3164877 D	23-08-1984
			HK 85887 A	27-11-1987
			JP 1028107 B	01-06-1989
			JP 1735753 C	26-02-1993
			JP 57054278 A	31-03-1982
			SG 52787 G	28-08-1987
			US 4402907 A	06-09-1983
EP 0564721	A	13-10-1993	CA 2093411 A	07-10-1993
			DE 69220209 D	10-07-1997
			DE 69220209 T	02-10-1997
			ES 2103888 T	01-10-1997
			JP 7278855 A	24-10-1995
			US 5366651 A	22-11-1994
US 5749947	A	12-05-1998	DE 4436764 A	18-04-1996
			AT 180022 T	15-05-1999
			CA 2202678 A	25-04-1996
			DE 59505930 D	17-06-1999
			WO 9612054 A	25-04-1996
			EP 0786019 A	30-07-1997
			ES 2132722 T	16-08-1999
			FR 2725599 A	19-04-1996
			JP 10507231 T	14-07-1998
US 4130524	A	19-12-1978	DE 2852099 A	13-06-1979
			GB 2009202 A	13-06-1979
			JP 54085141 A	06-07-1979



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>A01N 43/68, C07D 251/70</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/09670</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 27. Mai 1993 (27.05.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/02248 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. September 1992 (29.09.92) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 38 090.8 19. November 1991 (19.11.91) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CG-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Billbrookdeich 157, D-2000 Hamburg 74 (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> LESMANN, Jörg [DE/DE]; Fockenweide 33, D-2050 Hamburg 80 (DE). SCHÄFER, Hermann, Georg [DE/DE]; Hikeberg 18, D-2000 Hamburg 70 (DE). <b>(74) Anwälte:</b> DELFS, Klaus usw. ; Glawe, Delfs, Moll & Partner, Liebherrstraße 20, D-8000 München 26 (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, CA, CS, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> USE OF 1,3,5-TRIAZINE-2,4,6-TRIS-ALKYLAMINOCARBOXYLIC ACID DERIVATIVES AS BIOCIDAL AGENTS <b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON 1,3,5-TRIAZIN-2,4,6-TRIS-ALKYLAMINOCARBONSÄUREDERIVATEN ALS BIOZIDE MITTEL <b>(57) Abstract</b> Proposed is the use of 1,3,5-triazine-2,4,6-tris-alkylaminocarboxylic acid derivatives of the general formula (I): 1,3,5-triazine-2,4,6-tris[NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CO-O-R <sup>1</sup> ] as biocidal or biostatic agents in aqueous systems, in particular in lubricating coolants. Fungicides such as pyrrhion or its derivatives and/or N-alkyldiazonium dioxide salts may be added to the aqueous systems. From 0.05 to 0.40 % by wt. of 1,3,5-triazine-2,4,6-alkylaminocarboxylic acid derivatives and from 0.0001 to 0.2 % by wt. of fungicide are sufficient to maintain the biocidal or biostatic action. <b>(57) Zusammenfassung</b> 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel (I): 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris[NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CO-O-R <sup>1</sup> ] werden als biozide bzw. biostatische Mittel in wasserhaltigen Systemen, insbesondere in Kühlschmierstoffen, eingesetzt. Den wasserhaltigen Systemen können Fungizide, z.B. Pyrrhion oder Derivate desselben und/oder N-Alkyl-diazoniumdioxidsalze zugesetzt werden. Zum Erhalt der bioziden bzw. biostatischen Wirkungen reichen 0,05 bis 0,40 Gew.-% der 1,3,5-Triazin-2,4,6-alkylaminocarbonsäurederivat und 0,0001 bis 0,2 Gew.-% Fungizide aus.		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröfentlichen.

AT Österreich  
 AU Australien  
 BB Barbados  
 BE Belgien  
 BF Burkina Faso  
 BG Bulgarien  
 BJ Benin  
 BR Brasilien  
 CA Kanada  
 CF Zentrale Afrikanische Republik  
 CG Kongo  
 CH Schweiz  
 CI Côte d'Ivoire  
 CM Kamerun  
 CS Tschechoslowakei  
 CZ Tschechischen Republik  
 DE Deutschland  
 DK Dänemark  
 ES Spanien  
 FI Finnland

FR Frankreich  
 GA Gabon  
 GB Vereinigtes Königreich  
 GN Guinea  
 GR Griechenland  
 HU Ungarn  
 IE Irland  
 IT Italien  
 JP Japan  
 KP Demokratische Volksrepublik Korea  
 KR Republik Korea  
 KZ Kasachstan  
 LI Liechtenstein  
 LK Sri Lanka  
 LU Luxemburg  
 MC Monaco  
 MG Madagaskar  
 ML Mali  
 MN Mongolei

MR Mauritien  
 MW Malawi  
 NL Niederlande  
 NO Norwegen  
 NZ Neuseeland  
 PL Polen  
 PT Portugal  
 RO Rumänien  
 RU Russische Föderation  
 SD Sudan  
 SE Schweden  
 SK Slowakischen Republik  
 SN Senegal  
 SU Soviet Union  
 TD Tschad  
 TG Togo  
 UA Ukraine  
 US Vereinigte Staaten von Amerika  
 VN Vietnam



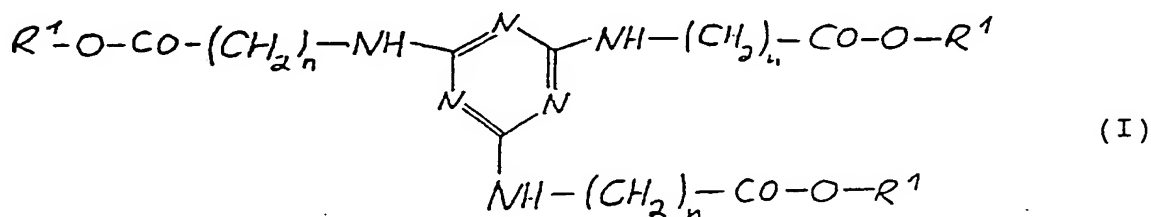
Verwendung von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivaten als biozide Mittel in wasserhaltigen Systemen sowie diese enthaltende Kühlschmierstoffe

Die Erfindung betrifft 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate, ihre Verwendung als biozide bzw. biostatische Mittel in wasserhaltigen Systemen und diese enthaltende Kühlschmierstoffe. Die zugrundeliegenden Triazintricarbonsäuren, d.h. die 2,4,6-Tris(omega'-carboxyalkylamino)-1,3,5-triazine, im folgenden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren genannt, sind in J. Prakt. Chemie, 23 (1963), S. 173 bis 185, sowie in der EP-B 0 046 139 beschrieben. Die EP-B 0 046 139 betrifft weiterhin die Verwendung der genannten Triazintricarbonsäuren sowie deren Alkalimetall-, Mono-, Di- oder Triethanolammonium-Salze als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

Ein Korrosionsschutzmittel, das ein Imidazolin, eine der genannten Triazintricarbonsäuren und mindestens ein Mono-, Di- oder Trialkanolamin und Wasser enthält, ist in der EP-A 0 262 086 beschrieben. Die Korrosionsinhibitoren gemäß EP-B 0 046 139 und EP-A 0 262 086 werden wäßrigen Systemen, z.B. Kühlflüssigkeiten, Kühlschmierstoffen, Anstrichstoffen oder Reinigern, zugesetzt, die ihrerseits weitere Additive, z.B. Biozide, enthalten. Als Additive wurden bisher halogenhaltige Verbindungen sowie z.B. Borsäure und Umsetzungsprodukte von

Borsäure mit Alkanolaminen verwendet, siehe Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 653-655. In anderen Fällen wurden Formaldehyd oder Formaldehyd-Derivate als Biozid zugesetzt. Halogenhaltige Verbindungen, Borsäure und Borsäurederivate sowie Formaldehyd und dessen Derivate sind jedoch aus verschiedenen Gründen unerwünscht. Daher besteht ein zunehmender Bedarf an bioziden Mitteln zur Verwendung in wasserhaltigen Systemen, die frei von halogenhaltigen Verbindungen, Formaldehyd, Formaldehyd-Derivaten, Borsäure oder Borsäurederivaten sind.

Es wurde nun gefunden, daß 1,3,5-Triazin-tris-2,4,6-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel



in der

n eine Zahl im Bereich von 4 bis 11 bedeutet und

$R^1$  eine der folgenden Bedeutungen aufweist:

- a) ein Alkaliatom, ein Moläquivalent eines Erdalkaliatoms oder ein Ammoniumion, abgeleitet von einem Alkanolamin der allgemeinen Formel



in der

mindestens eine der Gruppen  $R^2$

aa) eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

bb) eine Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppe mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Hydroxyalkyl- und Oxyalkylrest, oder

cc) eine Dihydroxyalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und, wenn weniger als drei der Gruppen  $R^2$  die vorstehende Bedeutung aufweisen, die übrigen Gruppen  $R^2$  Wasserstoff sind, oder eine der Gruppen  $R^2$  die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist sowie die zweite eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die dritte Wasserstoff ist,

bedeutet,

b) eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen,

c) eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im cyclischen Rest, die gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mehreren substituiert ist,

d) einen Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen einschließlich Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die vorgenannten Polyole,

e) einen Rest eines Anlagerungsproduktes von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an geradkettige oder verzweigte Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

- f) einen Rest eines Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykols, dessen freie Hydroxylgruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist,
- g) einen Rest einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- h) eine Phenylalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest

oder

- i) einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II

als biozide bzw. biostatische Mittel in wasserhaltigen Systemen verwendet werden können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I verwendet, bei denen n eine Zahl im Bereich von 4 bis 8, vorzugsweise die Zahl 5, bedeutet.

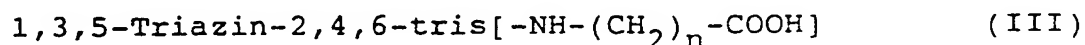
Alkaliatome können Lithium, Natrium oder Kalium sein. Erdalkaliatome können Magnesium oder Calcium sein.

Die Alkanolamine der allgemeinen Formel II weisen primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- und freie Hydroxylgruppen auf. Bei der Umsetzung von primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden Alkanolaminen mit Carbonsäuren können sowohl Amide als auch Ester entstehen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, siehe "Surfactants in Consumer Products", Hrsg. J. Falbe, Springer-Verlag, Heidelberg 1987, S. 96. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Umsetzungsprodukte von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren mit Alkanolaminen zu Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  der Rest eines Alkanolamins gemäß der Definition i) ist, hier nur als

Aminoester dargestellt. Es ist für den Fachmann aber ohne weiteres ersichtlich, daß unter die so definierten 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylcarbonsäurederivate auch die entsprechenden Alkanolamide fallen.

Typische Beispiele für Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die die Gruppe  $R^2$  bilden können, sind 2-Hydroxyethyl-, 1-Methyl-2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 2-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl- und 2-Methyl-2-hydroxypropylgruppen; für Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppen mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Hydroxyalkyl- und Oxyalkylenrest, Hydroxyethyl-oxyethylen-, Hydroxypropyl-oxyethylen-, Hydroxyethyl-diethylenoxy-, Hydroxyethyl-oxypropylen- und Hydroxypropyl-oxypropylengruppen und für Dihydroxyalkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen 2,3-Dihydroxypropyl-, 3,4-Dihydroxybutyl-, 1,3-Dihydroxypropyl- und 1,3-Dihydroxy-2-methyl- oder -ethyl-propylgruppen; weiterhin auch Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutyl-oxybutylengruppen.

Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen  $R^1$  einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II oder ein von diesem Alkanolamin abgeleitetes Ammoniumion bedeutet, sind durch Umsetzung von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der n wie oben definiert ist,

mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II nach an sich bekannten Verfahren erhältlich.

Bevorzugt ist die Umsetzung mit einem, bezogen auf die 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren, molaren Überschuß der Alkanolamine. Der nicht umgesetzte Teil der Alkanolamine kann zur Einstellung eines pH-Wertes von 4,5 bis 9,5 mit

organischen Säuren, ausgewählt aus der von geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen gebildeten Gruppe, umgesetzt werden. Beispiele für die genannten Fettsäuren sind Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure, Heptadecansäure, Octadecansäure, Nonadecansäure, Eicosansäure, Heneicosansäure, Docosansäure, 10-Undecensäure, 9c-Dodecensäure, 9c-Tetradecensäure, 9c-Hexadecensäure, 6c-Octadecensäure, 6t-Octadecensäure, 9c-Octadecensäure, 9t-Octadecensäure, 9c,12c-Octadecadiensäure, 9t,12t-Octadecadiensäure, 9c,12c,15c-Octadecatriensäure, 9c,11t,13t-Octadecatriensäure, 9c-Eicosensäure, 5,8,11,14-Eicosatetraensäure, 13c-Docosensäure, 13t-Docosensäure, 4,8,12,15,19-Docosapentaensäure, 12-Hydroxy-Octadecansäure und 12-Hydroxy-9c-octadecensäure, wobei c eine cis-Doppelbindung und t eine trans-Doppelbindung anzeigt, sowie technische Gemische derselben. Besonders geeignet sind weiterhin Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische, die aus nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere pflanzlichen und/oder tierischen Fetten und Ölen, erhältlich sind, z.B. Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Ricinol-, Linol-, Eruca- und Behensäure.

Bevorzugt wird der nicht umgesetzte Teil der Alkanolamine mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen umgesetzt. Wenn man auf diese Weise keine stabilen Lösungen oder Emulsionen erhält, können zur Einstellung der gewünschten Hydrophil/Hydrophob-Balance zusätzlich geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet werden.

Bevorzugt werden solche Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, die keine sekundären oder tertiären Aminofunktionen enthalten. Sekundäre Amine bzw. Alkanolamine können mit Nitriten unerwünschte, stabile Nitrosamine bilden. Tertiäre

Amine bzw. Alkanolamine können unter Umständen durch Dealkylierung sekundäre Amine bzw. Alkanolamine bilden. Dagegen bilden primäre Amine in der Regel keine stabilen Nitrosamine, sondern dienen vielmehr wegen des schnellen Zerfalls der intermediär gebildeten Nitrosamine als Abfänger für Nitritionen. Wenn man dennoch von sekundären Alkanolaminen abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel I einsetzen will, ist die Verwendung eines Gemisches von von primären und sekundären Alkanolaminen abgeleiteten Verbindungen bevorzugt, da dann die Bildung der instabilen primären Nitrosamine schneller erfolgt als die der sekundären Nitrosamine.

Somit betrifft die Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, die frei von sekundären oder tertiären Aminofunktionen sind und somit keine stabilen Nitrosoverbindungen bilden können bzw. die bei gleichzeitiger Anwesenheit der analogen sekundäre oder tertiäre Aminofunktionen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel I die Ausbildung stabiler Nitrosoverbindungen verhindern.

Es können auch biozide bzw. biostatische Gemische von Monocarbonsäurealkanolamiden und 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäure-alkanolamiden sowie ggf. Alkanolammoniumsalzen der Monocarbonsäuren und/oder der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren verwendet werden.

Die vorgenannten bioziden bzw. biostatischen Gemische können durch Vermischung der Einzelkomponenten hergestellt werden. Zweckmäßigerweise werden sie jedoch hergestellt, in dem man die Alkanolamide bzw. Alkanolammoniumsalze in situ aus den Monocarbonsäuren und den 1,3,5-Triazin-tris-alkylaminocarbonsäuren der allgemeinen Formel III, in der n wie oben definiert ist, mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist, vorzugsweise in einem Überschuß der Alkanolamine, herstellt.

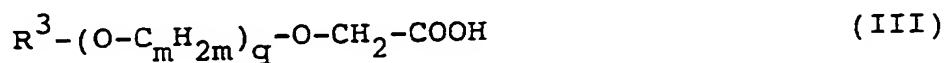
Vorzugsweise werden primäre Alkanolamine oder Gemische aus primären und sekundären Alkanolaminen verwendet.

Bevorzugt werden pro Mol der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren 10 bis 50 Mol, insbesondere 10 bis 30 Mol, der Amine der allgemeinen Formel II und 0,5 bis 5 Mol der Monocarbonsäuren umgesetzt.

Die Umsetzungen werden bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 180°C durchgeführt. Bei Temperaturen von 50 bis 100°C erhält man bevorzugt Alkanolammoniumsalze; bei Temperaturen von > 100 bis 180°C, insbesondere 130 bis 180°C, erhält man Alkanolamide.

Als Monocarbonsäuren werden bevorzugt geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten Fettsäuren mit 3 bis 22, insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, verwendet, die in einer ersten Stufe mit den Alkanolaminen umgesetzt werden, gefolgt von einer Zugabe und Umsetzung der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren in einer zweiten Stufe. Diese Umsetzung kann auch in einer anderen Reihenfolge oder in einer einzigen Stufe durchgeführt werden, wobei dann aber weniger ausgeprägte biozide bzw. biostatische Eigenschaften des Gemisches erhalten werden.

Weiterhin werden als Monocarbonsäuren bevorzugt Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^3$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen,

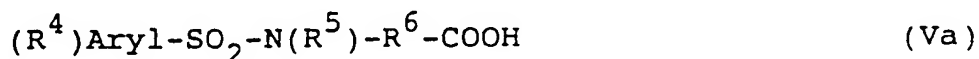
$m$  die Zahl 2 und/oder 3 und



q eine Zahl im Bereich von 0 bis 100, vorzugsweise von 0 bis 20, bedeuten,

verwendet werden. Die Umsetzung kann hier in beliebiger Reihenfolge, aber auch in einer einzigen Stufe erfolgen.

Ebenso werden als Monocarbonsäuren bevorzugt Arylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^4$  Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe oder mehrere,  $R^5$  Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, beta-Cyanoethyl- oder Hydroxymethylgruppe,  $R^6$  eine Alkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Aryl einen Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenylrest bedeuten, und/oder Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der  $R^7$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^8$  Wasserstoff oder die Gruppe  $\text{-CH}_2\text{-COOH}$  bedeuten,

und/oder Halbester bzw. Halbamide der allgemeinen Formel Vc



in der

$R^9$  der Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II und

$R^{10}$  ein o-Phenylene-, Vinyl- oder 1,2-Ethylenrest ist,

verwendet. Auch hier kann die Umsetzung in beliebiger Reihenfolge, aber auch in einer einzigen Stufe durchgeführt werden. Es konnte noch nicht festgestellt werden, ob die Sulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va oder Vb mit den Alkanolaminen der allgemeinen Formel II zu Sulfonamidocarbonsäureaminoalkylestern, zu Sulfonamidocarbonsäurealkanolamiden oder zu Gemischen derselben umgesetzt werden. Diese Umsetzungsprodukte werden hier der Einfachheit halber immer als Alkanolamide bezeichnet. Die vorgenannten Sulfonamidocarbonsäuren sind z.B. aus der DE-C 28 40 112 und der DE-A 33 04 164 bekannt.

Anschließend kann dann in dem erhaltenen Reaktionsgemisch enthaltenes, überschüssiges Alkanolamin zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 4,5 bis 9,5 mit Fettsäuren mit 3 bis 22, vorzugsweise 3 bis 11 Kohlenstoffatomen Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel IV, in der  $R^3$ , m und q wie oben definiert sind, und/oder Aryl- bzw. Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va bzw. Vb, in denen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  wie oben definiert sind, umgesetzt werden.

Es ist bevorzugt, alle Umsetzungen so durchzuführen, daß man das Reaktionsgemisch durchgehend flüssig hält. Man erreicht dies z.B. mit dem bevorzugten, großen Überschuß an Alkanolaminen.

Schließlich können dem Reaktionsgemisch nach der Umsetzung noch die weiter unten beschriebenen Fungizide, vorzugsweise in einer Menge von 1 Gewichtsteil Fungizide auf 10 bis 100 Gewichtsteile der in dem bioziden bzw. biostatistischen Gemisch enthaltenen 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbondenivate der allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  und n wie oben definiert sind, zugesetzt werden.

Ein nach der vorstehend erläuterten Umsetzung vorhandener Überschuß an Alkanolaminen wird, wie oben angegeben, zur Einstellung eines geeigneten pH-Bereichs und unter Bildung

weiterer Anteile an Alkanolamiden bzw. Alkanolammoniumsalzen vollständig oder teilweise neutralisiert.

Beispiele für geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen sind Propansäure, die o.g. Fettsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie technische Gemische derselben. Die Umsetzungsprodukte der Alkanolamine mit den Monocarbonsäuren können weiterhin in den wasserhaltigen Systemen als Korrosionsschutzmittel dienen.

Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Alkanolamine der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist, Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tripropanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol; wie bereits erwähnt, sind Alkanolamine mit primären Aminogruppen bzw. Gemische derselben mit Alkanolaminen mit sekundären Aminogruppen besonders bevorzugt.

Bevorzugt sind weiterhin auch sekundäre Alkanolamine, die neben einer einzigen Hydroxyalkyl-, Hydroxyalkyl-oxyalkylen- oder Dihydroxyalkylgruppe gemäß den oben für  $R^2$  angegebenen Definitionen mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, Pentyl, Cyclopentyl, Hexyl- oder Cyclohexyl substituiert sind.

Derartige sekundäre Monoalkanol-monoalkylamine sind handelsüblich; typische Vertreter sind Methyl-hydroxyethyl-amin, n-Butyl-hydroxyethylamin und Cyclohexyl-hydroxyethyl-amin sowie die entsprechend substituierten Hydroxypropylderivate. Die von diesen Monoalkanolmonoalkylaminen abgeleiteten Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen zum Teil ausgeprägte fungizide Eigenschaften auf, die die Zugabe anderer Fungizide zur Verbesserung der biostatistischen Eigenschaften überflüssig machen.

Beispiele für Alkylengruppen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die den Rest  $R^6$  bilden können, sind Butylen-, Pentylen-, Hexylen-, 2-Methyl-propylen-, 2-Methyl-butylen-, 3-Methyl-butylen-, 2,2-Dimethylpropylen- und 2,2-Dimethyl-butylenengruppen.

Beispiele für geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen, die den Rest  $R^1$  bilden können, sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Heneicosyl-, Docosyl- und Tricosylgruppe. Beispiele für verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen sind die Isopropyl-, Isobutyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, 1-Methyl-butyl-, 2-Methyl-butyl-, 3-Methyl-butyl-(Isoamyl-), 1-Ethyl-propyl-, 1,1-Dimethyl-propyl-, 1,2-Dimethyl-propyl- und 2,2-Dimethyl-propyl-Gruppe sowie die 2-verzweigten längerkettigen Alkylgruppen wie die 2-Methyl-pentyl-, 2-Ethyl-hexyl-, 2-Propyl-heptyl-, 2-Butyl-octyl-, 2-Pentyl-nonyl-, 2-Hexyl-decyl-, 2-Heptyl-undecyl-, 2-Octyl-dodecyl- und 2-Nonyl-tridecyl-Gruppe. Beispiele für geradkettige Alkenylgruppen sind die Vinyl-, Allyl-, 2-Buten-1-yl und 2-Propin-1-yl-Gruppen sowie die längerkettigen Alkenylgruppen wie die 10-Undecyl-1-yl-, 9c-Octadecen-1-yl-, 9t-Octadecen-1-yl-, 9c-Octadecen-12-ol-1-yl-, 9c,12c-Octadecadien-1-yl-, 9c,12c,15c-Octadecatrien-1-yl-, 9c-Eicosen-1-yl-, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-yl-, 13c-Docosen-1-yl- und 13t-Docosen-1-yl-Gruppe, wobei c eine cis-Doppelbindung und t eine trans-Doppelbindung anzeigt. Beispiele für verzweigte Alkenylgruppen sind die 3-Buten-2-yl und die 9c-Octadecen-1-ol-12-yl-Gruppe.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^1$  eine 2-Ethyl-hexyl-Gruppe.

Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen  $R^1$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen ist, können durch Veresterung der

1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren mit den entsprechenden Alkoholen hergestellt werden. Erfolgt die Veresterung mit einem, bezogen auf die 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren, molaren Überschuß an 2-Propin-1-ol (Propargylalkohol), wirkt der überschüssige Propargylalkohol als Korrosionsschutz. Die Alkohole wiederum sind nach den verschiedensten Verfahren erhältlich, z.B. dem Oxo-Verfahren, dem Ziegler-Verfahren und dem Guerbet-Verfahren sowie durch Hydrierung von natürlichen, tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen. Beispiele für diese Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Eicosanol, Docosanol, 2-Methyl-pentanol, 2-Ethyl-hexanol, 2-Propyl-heptanol, 2-Butyl-octanol, 2-Pentyl-nonanol, 2-Hexyl-decanol, 2-Heptyl-undecanol, 2-Octyl-dodecanol, 2-Nonyl-tridecanol, 1,12-Octadecan-di-ol, 10-Undecen-1-ol, 9c-Octadecen-1-ol, 9t-Octadecen-1-ol, 9c-Octadecen-1,12-di-ol, 9c,12c-Octadecadien-1-ol, 9c,12c,15c-Octadecatrien-1-ol, 9c-Eicosen-1-ol, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 13c-Docosen-1-ol und 13t-Docosen-1-ol, wobei c eine cis-Doppelbindung und t eine trans-Doppelbindung anzeigt, sowie technische Gemische derselben.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I verwendet, bei denen  $R^1$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

Beispiele für Cycloalkylgruppen mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im cyclischen Rest, die gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mehreren substituiert sind, sind die Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 1-, 2-, 3-, und 4-Methylcyclohexyl- sowie die 3,3,5-Trimethyl-Cyclohexylgruppe, wobei sich die Substituenten sowohl in cis- als auch in trans-Stellung befinden können. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen  $R^1$  die genannte Bedeutung aufweist, können durch Verestern der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren

mit den entsprechenden Alkoholen, z.B. Cyclopentanol oder Cyclohexanol, hergestellt werden.

Beispiele für Polyole mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Di-, Tri- und Tetraglycerin, Di- und Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di- und Tripentaerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit und Dulcitol. Beispiele für Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid an eines dieser Polyole sind Di-, Tri- und Tetraethylenglykol sowie Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol. Die genannten Polyole werden im, bezogen auf die Polyole, molaren Überschuß mit den 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren umgesetzt, so daß sich in der Regel nur mit einer Hydroxylgruppe der Polyole eine Estergruppe bildet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I verwendet, bei denen  $R^1$  ein Rest eines Polyols, ausgewählt aus der von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, und Pentaerythrit gebildeten Gruppe, ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I verwendet, bei denen  $R^1$  ein Rest eines Polyethylen- oder Polypropylenglykols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 106 bis 1000 ist.

$R^1$  kann auch ein Rest eines gemischten Polyethylen/Polypropylenglykols mit dem vorgenannten Molekulargewicht sein. Weiterhin kann die freie Hydroxylgruppe des Restes eines Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykols mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl oder tert.-Butyl-Gruppe, substituiert sein.

Beispiele für geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen wurden weiter oben bereits gegeben. Es können auch die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an diese Alkohole mit den 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren umgesetzt werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I verwendet, bei denen  $R^1$  ein Rest eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 50, insbesondere 2 bis 20, Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an geradkettige oder verzweigte Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

Phenylalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest sind beispielsweise die Benzyl-, 1-Phenyl-ethyl- und 2-Phenyl-ethyl-Gruppe. Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen  $R^1$  eine der genannten Bedeutungen aufweist, können durch Umsetzung der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren mit den entsprechenden Alkoholen hergestellt werden; die Benzylgruppe ist bevorzugt.

Typische Vertreter für Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen sind z.B. die 12-Hydroxy-9-octadecensäure (Ricinolsäure) oder die 12-Hydroxy-octadecensäure (12-Hydroxystearinsäure), die ebenfalls im molaren Überschuß mit den 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren zu Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  ein Rest einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, umgesetzt werden.

Die biozide bzw. biostatische Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate erstreckt sich auf Bakterien, Hefen und Pilze. Dabei sind die Grenzen zwischen einer bioziden und einer biostatischen Wirkung fließend. Abhängig von der verwendeten Menge und der Einwirkungsdauer überwiegt entweder die biozide

(keimabtötende) oder die biostatische (wachstumshemmende) Wirkung. Verwendet man zusätzlich zu den 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivaten noch ein Fungizid, treten synergistische Effekte auf, d.h. die Wirkungen verstärken sich gegenseitig. Beispiele für Fungizide sind Pyrithion und dessen Derivate, N-Alkyl- oder N-Aryl-, insbesondere N-Cyclohexyl-, Diazeniumdioxidsalze, z.B. mit Kalium, Aluminium, Zinn oder Kupfer, als Metallkomponente (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 369), Phenole, Kresole, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Derivate sowie 2-Methyl- und 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on, wobei halogenfreie Verbindungen bevorzugt sind. Weiterhin werden bevorzugt Fungizide eingesetzt, die wasserlöslich und alkalistabil sind.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Fungizide Pyrithion oder Derivate desselben und/oder N-Alkyl- oder N-Aryl-, insbesondere N-Cyclohexyl-, Diazeniumdioxidsalze, z.B. mit Kalium, Aluminium, Zinn oder Kupfer, als Metallkomponente verwendet. Pyrithion ist die Kurzbezeichnung für 2-Pyridinthiol-1-oxid, das mit 1-Hydroxy-2-pyridinthion im tautomeren Gleichgewicht steht. Als Derivate des Pyrithions kommen die Ammonium-, Natrium-, Magnesium- und Zinksalze sowie 2,2'-Dithiobis(pyridin-1,1'-dioxid), das Disulfid des Pyrithions, in Frage. Das Anion des Pyrithions ist unter Umständen mit Schwermetallen fällbar. Dagegen weisen die o.g. N-Alkyl- bzw. N-Aryl-diazeniumdioxidsalze neben fungiziden Eigenschaften auch komplexierende Eigenschaften auf. Daher wird bevorzugt ein Gemisch von Pyrithion bzw. dessen Derivaten und den o.g. N-Alkyldiazeniumdioxidsalzen verwendet. Es können aber auch nur Pyrithion oder Derivate desselben eingesetzt werden, wobei die fungizide Wirkung in Abwesenheit signifikanter Mengen an Schwermetallen erhalten bleibt. Da Kombinationen der genannten Fungizide mit den erfindungsgemäßen 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbon-



säurederivaten synergistische Effekte aufweisen, reichen sehr geringe Mengen derselben für die erfindungsgemäße Verwendung in wasserhaltigen Systemen aus.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die wasserhaltigen Systeme 0,05 bis 0,40 Gew.-% der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate und 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1, insbesondere 0,001 bis 0,02 Gew.-% Fungizide, bezogen auf die Gesamtformulierung.

Es sind Verwendungen in nahezu beliebigen wäßrigen bzw. wasserhaltigen Systemen möglich, z.B. in Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Kühlmitteln für Kühlkreisläufe, Reinigern, Hydraulikflüssigkeiten, Kosmetika und Anstrichstoffen. Bei der Verwendung in Kosmetika werden diese bevorzugt nach dem oben beschriebenen Verfahren auf einen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 7,0 eingestellt. Kühlschmierstoffe werden dagegen bevorzugt auf einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 eingestellt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate in Kühlschmierstoffen verwendet.

Kuschmierstoffe sind wäßrige Flüssigkeiten, die z.B. beim Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen zum Kühlen und Schmieren verwendet werden. Diese können nach dem Mineralölanteil in drei Gruppen eingeteilt werden:

- a) synthetische Kühlschmierstoffe, die mineralölfrei sind,
- b) halbsynthetische Kühlschmierstoffe, die ca. 10 bis 60 Gew.-% Mineralöl enthalten und
- c) Kühlschmierstoffe, die ca. 60 bis 80 % Mineralöl enthalten.

Die Kühlschmierstoffe können weiterhin Polyglykole enthalten. Anstelle von Mineralölen können auch natürliche oder synthetische Fettsäureester, z.B. Rüböl oder Esteröle, verwendet werden.

Allen drei Typen von Kühlschmierstoffen können weitere Additive wie Korrosionsinhibitoren, Kupfer-Passivatoren, Antiverschleißmittel, Emulgatoren, Trägerstoffe, Fällungsmittel, Sauerstoffabfänger, Komplexierungsmittel oder schaumverhütende Mittel zugesetzt sein.

Beispiele für Korrosionsinhibitoren sind organische Säuren, deren Salze und Ester, z.B. Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Dinatriumsebacat, Triethanolamin-laurat, Isononansäure, das Triethanolaminsalz von p-Toluolsulfonamidocaprinsäure, Natrium-N-lauroylsarcosinat oder Nonylphenoxyessigsäure oder Polycarbonsäuren; stickstoffhaltige Substanzen, z.B. Fettsäurealkanamide, Imidazoline, Oxazoline, Triazole, Triethanolamin, Fettamine, N-Acylsarkosine, oder anorganische Nitrite oder Nitrate; phosphorhaltige Substanzen, z.B. Aminphosphate, Phosphonsäuren, Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren, Phosphinocarbonsäuren, oder anorganische Phosphate wie  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , und schwefelhaltige Substanzen, z.B. Salze von Petroleumsulfonaten oder Alkylbenzolsulfonaten, oder heterocyclische Verbindungen, die im Ring ein Schwefelatom oder mehrere enthalten.

Als Kupfer-Passivatoren können z.B. Benztriazole, Methylenbis-benztriazole wie Natrium-2-mercaptobenztriazol, Thiadiazole, z.B. 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol-Derivate, oder Tolyltriazole dienen.

Antiverschleißmittel können AW(Anti-Wear)- oder EP(Extreme-Pressure)-Additive sein, z.B. Schwefel, Phosphor oder Halogen enthaltende Substanzen, wie sulfurierte Fette und Olefine, Tritolylphosphat, Mono- und Diester der Phosphorsäure, Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Polyhydroxyverbindungen, die gegebenenfalls partiell mit

Fettsäuren verestert sind, Chlorparaffine oder ethoxylierte Phosphatester, wobei chlorfreie Verbindungen bevorzugt sind.

Beispiele für Emulgatoren sind Ethercarbonsäuren, Fettsäurealkanolamide, Natrium-Petroleumsulfonate, Mono- oder Diester oder -ether von Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykolen oder Fettsäureseifen.

Als Trägerstoffe können z.B. Poly(meth)acrylsäure und seine Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren, Esteröle, natürliche oder synthetische Fettsäureester, z.B. Rüböl, oder Alkaliphosphate verwendet werden.

Beispiele für Fällungsmittel sind Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat.

Beispiele für Sauerstoffabfänger sind Alkalisulfate, Morpholin und Hydrazin.

Die erfindungsgemäßen 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate weisen selbst komplexierende Eigenschaften auf. Es können aber auch weitere Komplexierungsmittel, z.B. Phosphonsäurederivate, Nitrilotriessigsäure oder Ethylen-diamin-tetraessigsäure und deren Salze, zugesetzt werden. Im übrigen weisen auch die gegebenenfalls als Fungizide einzusetzenden N-Alkyl-bzw. N-Aryldiazoniumdioxidsalze komplexierende Eigenschaften auf, worauf bereits hingewiesen wurde.

Beispiele für schaumverhütende Mittel sind Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Additionsprodukte solcher Amide, Fettalkohole und deren Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-

Additionsprodukte, natürliche und synthetische Wachse, Silikonverbindungen, Kieselsäurederivate und pyrogenes Siliciumdioxid.

Die Erfindung ist demnach weiterhin auf Kühlschmierstoffe gerichtet, die

- a) 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der obigen allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  und n wie oben definiert sind,
- b) Fungizide,
- c) Wasser,
- d) gegebenenfalls Mineralöl,
- e) gegebenenfalls Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe,
- f) gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren,

enthalten, wobei die 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate in einer Menge von 0,05 bis 0,40 Gew.-% und die Fungizide in einer Menge von 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1, insbesondere 0,001 bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlschmierstoffs, enthalten sind.

Besonders bevorzugt sind Kühlschmierstoffe, die als Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe

- a) Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel IV, in der  $R^3$ , m und q wie oben definiert sind, in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,
- b) Fettsäurealkanolamide auf der Basis geradkettiger oder

verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und Aminen der allgemeinen Formel II,

- c) Aryl- bzw. Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va bzw. Vb, in denen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind, in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,
- d) geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte Carbonsäuren mit 5 bis 22, vorzugsweise 5 bis 11, Kohlenstoffatomen zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 7,5 bis 9,5, oder
- e) geradkettige oder verzweigte Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen

enthalten.

Weitere besonders bevorzugte Kühlschmierstoffe enthalten als Fungizide Pyrrithion oder Derivate desselben und/oder N-Alkyldiazeniumdioxidsalze.

Die Kühlschmierstoffe der Erfindung können durch Zusammenmischen der Einzelkomponenten hergestellt werden. Falls die Kühlschmierstoffe der Erfindung einen Gehalt an Fettsäurealkanolamiden aufweisen sollen, ist es bevorzugt, die Verbindungen der allgemeinen Formel I in der oben erläuterten Weise in Form ihrer Gemische mit den Fettsäurealkanolamiden herzustellen. Dieses Verfahren bietet zudem den Vorteil, daß ausschließlich flüssige Reaktionsgemische erhalten werden, die ohne weitere Maßnahmen, z.B. eine Zerkleinerung oder Auflösung in geeigneten Lösemitteln, weiterverarbeitet werden können.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Die Beispiele 1 bis 25 zeigen die Herstellung von erfindungsgemäß verwendeten Derivaten des 2,4,6-Tris(omega'-carboxypentylamino)-1,3,5-Triazins, im folgenden kurz Triazincarbonsäure genannt, das kommerziell erhältlich oder durch Umsetzung von Cyanursäurechlorid mit dem Natriumsalz der 6-Aminohexansäure gemäß EP-B 0 046 139 erhalten werden kann.

Die Triazincarbonsäure kann als handelsübliches Produkt oder in Form des handelsüblichen wasserhaltigen Produktes verwendet werden. In den folgenden Beispielen wurde ein ca. 50-Gew.% Wasser enthaltendes, festes Produkt eingesetzt.

#### Beispiel 1

75 g (0,714 mol; 26,7 mol pro mol Triazincarbonsäure) Diethanolamin wurden auf 60°C erwärmt und 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure unter Rühren zugegeben, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 2

75 g (0,714 mol) Diethanolamin wurden mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden bei 150 bis 160°C wurden 10 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

Man erhielt 90 g einer klaren, mittelviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 3

75 g (1,230 mol; 46,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) Monoethanolamin wurden auf 60°C erwärmt und 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure unter Rühren zugegeben, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 4

75 g (1,230 mol) Monoethanolamin wurden bei 60°C mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 143°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 18 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 12 mg KOH/g.

Man erhielt ein weißes, festes Produkt.

## Beispiel 5

75 g (0,843 mol; 31,5 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden auf 60°C erwärmt und 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure unter Rühren zugegeben, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 6

863 g (9,697 mol; 31,5 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden bei 60°C mit 287 g (0,307 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurden 150 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

Man erhielt 1000 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 7

75 g (0,714 mol; 26,7 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol wurden bei 60°C mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 8

375 g (3,571 mol; 26,7 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol wurden bei 60°C mit 125 g (0,134 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 73 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 7 mg KOH/g.

Man erhielt 427 g eines weißen, pastösen Produkts.

#### Beispiel 9

20 g (0,190 mol; 7,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 55 g (0,618 mol; 23,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden auf 60°C erwärmt und mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 10

228 g (2,171 mol; 7,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 627 g (7,045 mol; 23,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden bei 60°C mit 285



g (0,304 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 140 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 13 mg KOH/g.

Man erhielt 1000 g einer klaren, mittelviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 11

75 g (0,758 mol; 28,4 mol pro mol Triazincarbonsäure) AMP 90 (2-Amino-2-methyl-1-propanol mit 10 % Wasser) wurden auf 60°C erwärmt und mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt eine klare, niedrigviskose Flüssigkeit.

#### Beispiel 12

833 g (8,424 mol; 31,5 mol pro mol Triazincarbonsäure) AMP 90 wurden auf 60°C erwärmt, mit 250 g (0,267 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurden 240 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 15 mg KOH/g.

Man erhielt 843 g eines fast klaren, hochviskosen Produkts.

#### Beispiel 13

75 g (0,630 mol; 23,6 mol pro mol Triazincarbonsäure) AEPD (2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol) wurden auf 60°C erwärmt und mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, mittelviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 14

990 g (8,319 mol; 23,6 mol pro mol Triazincarbonsäure) AEPD wurden auf 60°C erwärmt, mit 330 g (0,353 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 320 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

Man erhielt 1000 g einer klaren, hochviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 15

75 g (1,000 mol; 37,4 mol pro mol Triazincarbonsäure) Monoisopropanolamin wurden auf 60°C erwärmt und mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 16

375 g (5,000 mol; 37,4 mol pro mol Triazincarbonsäure) Monoisopropanolamin wurden auf 60°C erwärmt, mit 125 g (0,134 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 74 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 12 mg KOH/g.

Man erhielt 426 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 17

75 g (0,503 mol; 18,9 mol pro mol Triazincarbonsäure) Triethanolamin wurden auf 60°C erwärmt und mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt, bis eine klare Lösung entstand.

Man erhielt 100 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 18

750 g (5,034 mol; 18,9 mol pro mol Triazincarbonsäure) Triethanolamin wurden auf 60°C erwärmt, mit 250 g (0,267 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 130 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 6 mg KOH/g.

Man erhielt 870 g einer klaren, mittelviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 19

8 Teile Triazincarbonsäure und 1 Teil 2-(8-Heptadecenyl)-4,5-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-imidazol wurden bei Umgebungstemperatur unter Rühren zu 6 Gewichtsteilen Monoisopropanolamin gegeben. Es wurde gerührt, bis sich eine klare, bernsteinfarbene Flüssigkeit gebildet hatte.

#### Beispiel 20

##### 1. Stufe

130 g (1,238 mol; 4,8 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 370 g (4,157 mol; 16,2 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden mit 190 g (0,674 mol; 2,6 mol pro mol Triazincarbonsäure) Olein bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 12 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 678 g eines flüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 7 mg KOH/g.

## 2. Stufe

678 g des Produkts der Stufe 1 wurden auf 70°C erwärmt und mit 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure verrührt.

Man erhielt eine klare, viskose Flüssigkeit.

### Beispiel 20a

#### 1. Stufe

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol wurden mit 190 g (0,674 mol) Olein bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 12 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 678 g eines flüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 7 mg KOH/g.

#### 2. Stufe

678 g des Produkts der Stufe 1 wurden auf 70°C erwärmt und mit 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure und 174 g (0,497 mol; 1,9 mol pro mol Triazincarbonsäure) einer handelsüblichen Arylsulfonamidocarbonsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 350 (Hostacor<sup>R</sup> H flüssig), im folgenden kurz Sulfonamidocarbonsäure genannt, verrührt.

Man erhielt eine stabile, leicht trübe Flüssigkeit.

### Beispiel 20b

#### 1. Stufe

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol wurden mit 190 g (0,674 mol) Olein bei

145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 12 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 678 g eines flüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 7 mg KOH/g.

## 2. Stufe

678 g des Produkts der Stufe 1 wurden auf 70°C erwärmt und mit 240 g (0,0256 mol) Triazincarbonsäure und 106 g (0,148 mol; 0,6 mol pro mol Triazincarbonsäure) Ethercarbonsäure (handelsübliches Umsetzungsprodukt von 1 mol Chloressigsäure mit einem Kondensationsprodukt von 1 mol eines technischen Oleylalkohols mit 10 mol Ethylenoxid) verrührt.

Man erhielt eine klare, viskose Flüssigkeit.

## Beispiel 20c

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol wurden auf 70°C erwärmt und mit 174 g (0,497 mol) Sulfonamidocarbonsäure und 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure verrührt.

Man erhielt eine helle, klare, mittelviskose Flüssigkeit.

## Beispiel 20d

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol, 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol, 174 g (0,497 mol) Sulfonamidocarbonsäure und 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure wurden bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wurden 143 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 771 g eines mittelviskosen, klaren, flüssigen Produkts mit einer Endsäurezahl von 25 mg KOH/g.

## Beispiel 20e

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol wurden auf 70°C erwärmt und mit 106 g (0,148 mol) Ethercarbonsäure und 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure verrührt.

Man erhielt eine helle, mittelviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 20f

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol, 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol, 106 g (0,148 mol) Ethercarbonsäure und 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure wurden bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 13 Stunden wurden 137 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 709 g eines klaren, mittelviskosen Produkts mit einer Endsäurezahl von 20 mg KOH/g.

## Beispiel 21

678 g der Flüssigkeit der ersten Stufe von Beispiel 20 wurden auf 60°C erwärmt, mit 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 150°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 138 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 14 mg KOH/g.

Man erhielt 780 g eines klaren, mittelviskosen Produkts.

## Beispiel 22

273 g (1,019 mol; 2,8 mol pro mol Triazincarbonsäure) eines handelsüblichen technischen Oleylalkohols (ca. 90%-ig, Jodzahl ca. 95) wurden auf 80 bis 100°C erwärmt, langsam mit 333 g (0,356 mol) Triazincarbonsäure verrührt und bis maximal 200°C

erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 Stunden wurden 206 ml Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 18 mg KOH/g.

Man erhielt eine klare, mittelviskose Flüssigkeit.

#### Beispiel 23

350 g (2,692 mol; 15 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Ethylhexanol wurden auf 100°C erwärmt, mit 168 g (0,179 mol) Triazincarbonsäure verrührt und langsam bis maximal 190°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 358 g Wasser und Ethylhexanol abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 15 mg KOH/g.

Man erhielt 160 g einer klaren, viskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 24

273 g (3,592 mol; 10,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 1,2-Propylenglykol wurden auf 100°C erwärmt, mit 333 g (0,356 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf maximal 168°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden wurden 276 ml Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 38 mg KOH/g.

Man erhielt 330 g einer viskosen, hellen Flüssigkeit.

#### Beispiel 25

324 g (3,000 mol; 8,4 mol pro mol Triazincarbonsäure) Benzylalkohol wurden mit 333 mg (0,356 mol) Triazincarbonsäure verrührt und unter Stickstoff auf maximal 180°C erhitzt. Nach

einer Reaktionszeit von 9 Stunden wurden 180 ml Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 21 mg KOH/g.

Man erhielt 477 g einer niedrigviskosen Flüssigkeit.

#### Beispiel 26

375 g (3,2 mol; 23,97 mol pro mol Triazincarbonsäure) N-Butylethanolamin wurden mit 125 g (0,13 mol) Triazincarbonsäure bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden wurden 85 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 415 g eines flüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 13 mg KOH/g.

#### Beispiel 27

167 g (1,43 mol; 8 mol pro mol Triazincarbonsäure) N-Butylethanolamin wurden mit 167 g (0,18 mol) Triazincarbonsäure bei 148°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden wurden 56 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 278 g eines zähflüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 7 mg KOH/g.

#### Beispiel 28

100 g (0,85 mol; 2 mol pro mol Triazincarbonsäure) N-Butylethanolamin und 100 g (0,95 mol; 2,22 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 100 g (1,33 mol; 3,11 mol pro mol Triazincarbonsäure) Monoisopropanolamin wurden mit 200 g (0,21 mol) Triazincarbonsäure bei 150°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 65 g Wasser abdestilliert.



Man erhielt 435 g eines mittelviskosen Produkts mit einer Säurezahl von 14 mg KOH/g.

#### Beispiel 29

516 g (4,9 mol; 8,75 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 248 g (3,3 mol; 5,89 mol pro mol Triazincarbonsäure) Monoisopropanolamin wurden mit 526 g (0,56 mol) Triazincarbonsäure bei 150°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden wurden 290 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 1000 g eines flüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 11 mg KOH/g.

#### Beispiel 30

##### 1. Stufe

117 g (1 mol) N-Butylethanolamin wurden auf 110°C erwärmt und langsam unter Kühlung 148 g (1 mol) Phthalsäureanhydrid zugegeben. Die Reaktionszeit dauerte 4 Stunden bei maximal 130°C.

Man erhielt 265 g eines festen, glasartigen Produkts mit einer Säurezahl von 211 mg KOH/g.

##### 2. Stufe

Bei 100°C wurden 50 g der Stufe 1 mit 50 g Produkt aus Beispiel 10 vermischt.

Man erhält ein viskoses Produkt mit einer Säurezahl von 115 mg KOH/g.

#### Beispiel 31

50 g Korantin PA (Phthalsäure-2-methyl-2-ethylhexylamid) wurden bei 50°C mit 50 g Produkt aus Beispiel 10 gemischt.

Man erhielt ein viskoses Produkt mit einer Säurezahl von 88 mg KOH/g.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und Beispiele 32 bis 54

Eine Reihe der so hergestellten 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate wurde mit Wasser, Spindelöl und weiteren, jeweils angegebenen Zusätzen sowie in einigen Beispielen mit Fungiziden zu Gemischen formuliert, die in einer Verdünnung mit Wasser von 1:20 bis 1:80 Kühlschmierstoffe ergeben.

Weiterhin wurden in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 Gemische ohne Biozide und in dem Vergleichsbeispiel 3 ein Gemisch mit einem Borsäurealkanolamin-Kondensationsprodukt als biozides Mittel formuliert.

Angaben in % beziehen sich im folgenden immer auf Gewichtsteile.

Die Angaben in der Spalte "Erl." beziehen sich auf die Erläuterungen der Tabelle 1. Sämtliche in der Tabelle 1 aufgeführten Chemikalien sind im Handel erhältlich.

Tabelle 1: E R L Ä U T E R U N G E N

- 1 Tallöldestillat mit 25-30% Harz (Säurezahl 155-190)
- 2 a) Isononansäure  
b) 2,2-Dimethyl-octansäure
- 3 Spindelöl, Viskosität:  $22 \text{ mm}^2/\text{s}$  bei  $40^\circ\text{C}$
- 4 a) Umsetzungsprodukt von 1 mol Chloressigsäure mit einem Kondensationsprodukt von 1 mol eines technischen Oleylalkohols mit 10 mol Ethylenoxid (Ethercarbonsäure)  
b) Umsetzungsprodukt von 1 mol Chloressigsäure mit einem Kondensationsprodukt von 1 mol  $\text{C}_9$ - bis  $\text{C}_{13}$ -Oxoalkohole mit 3 mol Ethylenoxid und 2 mol Propylenoxid (Ethercarbonsäure)
- 5 a) technischer Oleylalkohol (ca. 90%-ig, Jodzahl ca. 95)  
b) 2-Hexyl-decanol
- 6 a) Kondensationsprodukt von 1 mol eines technischen Gemisches von Oleyl- und Cetylalkohol mit 5 mol Ethylenoxid  
b) Fettalkohol-polyglykolether (Emulsogen<sup>R</sup> LP)
- 7 a) Kondensationsprodukt von 40 Gewichtsteilen Diethanolamin mit 60 Gewichtsteilen Olein  
b) wie a) unter Zusatz von 20% Ethanolamin, bezogen auf die Gesamtmenge von Kondensationsprodukt und Ethanolamin
- 8 a) Diethylenglykol  
b) Butyldiglykol  
c) Butylglykol
- 9 a) Natriumpetroleumsulfonat mit einem Molekulargewicht von ca. 460  
b) Natriumalkylbenzolsulfonat mit einem Molekulargewicht von ca. 350
- 10 50 %-ige Kalilauge

- 11 Fungizides Gemisch aus
  - 10 % Natriumsalz des Pyrithions
  - 10 % N-(Cylohexyl-diazeniumdioxid)-Kalium-Hydrat in Form einer 30 %-igen wäßrigen Lösung
  - 10 % Propylenglykol
  - 70 % demineralisiertem Wasser
- 12 Kondensationsprodukt von 1 mol Borsäure mit 3 mol Ethanolamin
- 13 Arylsulfonamidocarbonsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 350 (Hostacor<sup>R</sup> H flüssig; Säuregehalt ca. 90 %-ig, Rest Lösevermittler)

## Vergleichsbeispiel 1

Erl.

7	%	Fettsäuren	1
2	%	Sulfonate	9b)
5	%	Fettsäurealkanolamide	7b)
2	%	Hilfsstoffe	8a)
1	%	Hilfsstoffe	10
83	%	Spindelöl	3

## Vergleichsbeispiel 2

Erl.

8	%	Fettsäuren	1
17	%	Sulfonate	9a)
4	%	Fettsäurealkanolamide	7a)
3	%	Hilfsstoffe	8c)
2	%	Hilfsstoffe	10
36	%	Spindelöl	3
30	%	Wasser	

## Vergleichsbeispiel 3

Erl.

20	%	Borsäureprodukt	12
10	%	Fettsäuren	1
10	%	Fettsäurealkanolamide	7a)
10	%	Hilfsstoffe	8b)
20	%	Spindelöl	3
30	%	Wasser	

## Beispiel 32

Erl.

25	%	Beispiel 1	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
1	%	Fungizide	11
13	%	Wasser	

## Beispiel 33

Erl.

25	%	Beispiel 2	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5a)
14	%	Wasser	
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)

## Beispiel 34

Erl.

25	%	Beispiel 4	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
14	%	Wasser	

## Beispiel 35

Erl.

22	%	Beispiel 6	
11	%	Fettsäuren	2a)
17	%	Fettsäuren	1
6	%	Ethercarbonsäuren	4a)
9	%	Fettsäurealkanamide	7a)
4	%	Fettalkohole	5a)
22	%	Spindelöl	3
8	%	Wasser	
1	%	Fungizide	11

## Beispiel 36

Erl.

21	%	Beispiel 10	
21	%	Fettsäuren	1
11	%	Fettsäuren	2a)
7	%	Ethercarbonsäuren	4a)
5	%	Fettalkohole	5b)
20	%	Spindelöl	3
13	%	Wasser	
2	%	Fungizide	11

## Beispiel 37

Erl.

25	%	Beispiel 14	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
3	%	Fettsäuren	2a)
8	%	Fettalkohole	5a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
1	%	Fungizide	11
13	%	Wasser	

## Beispiel 38

Erl.

25	%	Beispiel 16	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
1	%	Fungizide	11
13	%	Wasser	

## Beispiel 39

Erl.

35	%	Beispiel 17	
20	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2a)
3	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5b)
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
16	%	Wasser	

## Beispiel 40

Erl.

19	%	Beispiel 21	
29	%	Fettsäuren	1
29	%	Spindelöl	3
5	%	Hilfsstoffe	8b)
3	%	nichtionische Emulgatoren	6b)
1	%	Fungizide	11
14	%	Wasser	



41

## Beispiel 41

Erl.

20	%	Beispiel 3	
20	%	Fettsäuren	1
16	%	Fettsäuren	2a)
7	%	Ethercarbonsäuren	4a)
5	%	Fettalkohole	5b)
18	%	Spindelöl	3
2	%	Fungizide	11
12	%	Wasser	

## Beispiel 42

Erl.

21	%	Beispiel 9	
21	%	Fettsäuren	1
11	%	Fettsäuren	2a)
7	%	Ethercarbonsäuren	4a)
5	%	Fettalkohole	5b)
20	%	Spindelöl	3
2	%	Fungizide	11
13	%	Wasser	

## Beispiel 43

Erl.

7	%	Beispiel 25	
93	%	Vergleichsbeispiel 1	

## Beispiel 44

Erl.

7	%	Beispiel 25	
91	%	Vergleichsbeispiel 1	
2	%	Fungizide	11

## Beispiel 45

Erl.

4	%	Beispiel 23
96	%	Vergleichsbeispiel 1

## Beispiel 46

Erl.

4	%	Beispiel 23
94	%	Vergleichsbeispiel 1
2	%	Fungizide

11

## Beispiel 47

Erl.

4	%	Beispiel 23
96	%	Vergleichsbeispiel 2

## Beispiel 48

Erl.

4	%	Beispiel 23
94	%	Vergleichsbeispiel 2
2	%	Fungizide

11

## Beispiel 49

Erl.

24	%	Beispiel 20a	
22	%	Fettsäuren	1
29	%	Spindelöl	3
4	%	Hilfsstoffe	8b)
2	%	Monoethanolamin	
4	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
1	%	Fungizide	11
14	%	Wasser	

## Beispiel 50

Erl.

25	%	Beispiel 20b	
23	%	Fettsäuren	1
29	%	Spindelöl	3
3	%	Hilfsstoffe	8b)
4	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
1	%	Fungizide	11
14	%	Wasser	
1	%	Monoethanolamin	

## Beispiel 51

Erl.

23	%	Beispiel 20c	
28	%	Fettsäuren	1
1	%	Fettalkohole	5a)
4	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
4	%	Hilfsstoffe	8b)
1	%	Fungizide	11
27	%	Spindelöl	3
12	%	Wasser	

## Beispiel 52

Erl.

23	%	Beispiel 20d	
28	%	Fettsäuren	1
25	%	Spindelöl	3
5	%	nichtionische Emulgatoren	6b)
2	%	Fettalkohole	5b)
2	%	Hilfsstoffe	8b)
1	%	Fungizide	11
14	%	Wasser	

## Beispiel 53

Erl.

23	%	Beispiel 20e	
28	%	Fettsäuren	1
1	%	Fettalkohole	5a)
4	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
4	%	Hilfsstoffe	8b)
1	%	Fungizid	11
27	%	Spindelöl	3
12	%	Wasser	

## Beispiel 54

Erl.

23	%	Beispiel 20f	
28	%	Fettsäuren	1
1	%	Fettalkohol	5a)
4	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
4	%	Hilfsstoffe	8b)
1	%	Fungizide	11
27	%	Spindelöl	3
12	%	Wasser	

## Beispiel 55

Erl.

21	%	Beispiel 32	
21	%	Fettsäuren	1
20	%	Spindelöl	3
15,5	%	Wasser	
1,5	%	Ethercarbonsäuren	4b)
2	%	Ethercarbonsäuren	4a)
2	%	nichtionische Emulgatoren	6b)
5	%	Fettalkohole	5b)
11	%	Fettsäuren	2a)
1	%	Monoethanolamin	

## Beispiel 55a

Erl.

98	%	Beispiel 55	
2	%	Fungizide	11

## Beispiel 56

Erl.

10	%	Beispiel 33	
30	%	Spindelöl	3
22	%	Wasser	
15	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2a)
5	%	Fettalkohole	5b)
2	%	Ethercarbonsäuren	4b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4a)
3	%	Monoethanolamin	
4	%	Fettsäurealkanolamid	7a)

## Beispiel 56a

Erl.

98	%	Beispiel 56	
2	%	Fungizide	11

## Beispiel 57

Erl.

10	%	Beispiel 34	
23	%	Fettsäuren	2a)
9	%	Monoethanolamin	
2	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettsäurealkanolamid	7a)
50	%	Wasser	

## Beispiel 57a

Erl.

98 % Beispiel 57  
2 % Fungizide

11

## Beispiel 58

Erl.

5 % Beispiel 33  
5 % Beispiel 35  
23 % Fettsäuren  
10 % Monoethanolamin  
2,5 % Ethercarbonsäuren  
6 % Fettsäurealkanolamid  
48,5 % Wasser

2a)

4b)

7a)

## Beispiel 58a

Erl.

98 % Beispiel 58  
2 % Fungizide

11

## Beispiel 59

Erl.

20 % Beispiel 37  
25 % Spindelöl  
17 % Fettsäuren  
4 % Fettalkohole  
4 % nichtionische Emulgatoren  
1 % Monoethanolamin  
29 % Wasser

3

1

5b)

6b)

## Beispiel 59a

Erl.

98 % Beispiel 60  
2 % Fungizide

11

## Beispiel 60

Erl.

20 % Beispiel 37  
25 % Spindelöl  
17 % Fettsäuren  
4 % Fettalkohole  
4 % nichtionische Emulgatoren  
1 % Monoethanolamin  
29 % Wasser

3

1

5b)

6b)

47

Beispiel 60a

Erl.

98	%	Beispiel 60
2	%	Fungizide

11

### Mikrobiologisches Testverfahren

Es wurde ein selbstentwickelter Impfzyklentest durchgeführt. Dazu wurden folgende Verdünnungen der Formulierungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und der Beispiele 26 bis 42 mit Hamburger Stadtwasser angesetzt: 1,25 %, 2,5 % und 5,0 % (entspricht 1:80, 1:40 und 1:20).

Die Proben wurden mit einer konzentrierten Mischkeimflora mehrfach beimpft. Die Keimflora enthielt Bakterien, Hefen und Pilze aus laufenden Emulsionssystemen unterschiedlicher Herkunft. Ihre Gesamtkeimzahl betrug ca.  $10^7$  Keime/ml.

Die Menge an Mischkeimflora bei der Beimpfung der Proben entsprach der sechsfachen Menge, die nach DAB 9 (Deutsches Arzneibuch) vorgeschlagen wird. Es wurden je 100 ml Probe 6 ml Keimflora verwendet.

Die Proben wurden (in Anlehnung an K.H. Wallhäuser; Praxis der Sterilisation-Desinfektion-Konservierung-Keimidentifizierung, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988) nach diesem Verfahren wiederholt beimpft (maximal 6 Beimpfungen), bis eine antimikrobielle Wirkung nicht mehr feststellbar war. Erfahrungsgemäß entsprach 1 Beimpfung 3 Impfzyklen nach der DAB-9/Wallhäuser-Methode.

Dieses Verfahren hat folgende Vorteile:

1. Es wird eine Mischkeimflora eingesetzt, wie sie in der Praxis vorkommt.
2. Die Proben werden mehrfach einer massiven Keimbelastung ausgesetzt.
3. Die Methode ist schnell und damit industriegerecht. Im Vergleich zur herkömmlichen Methode, die oft mehrere Monate dauert, liegen die Ergebnisse in max. 8 Wochen vor, wenn sie nicht wiederholt werden müssen.



4. Aus den Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Standzeiten der Gebrauchsemulsionen in den Zentralsystemen.

Die Einwirkzeit der Mikroorganismen auf die Proben betrug ca. 1 Woche. Nach dieser Zeit wurden die Proben auf je zwei Spezialnährböden ausgestrichen und bebrütet. Anschließend wurde unter dem Mikroskop die Kolonienzahl ermittelt und daraus die Keimzahl pro ml Probe bestimmt. Die Anzahl der Impfzyklen, nach denen ein erster Keimbefall zu beobachten ist, ist in Tabelle 2 gezeigt. Diese stellt ein Maß für die Wirksamkeit der Biozide in den jeweiligen Proben dar. Als besonders wirksam erwiesen sich die Formulierungen der Beispiele 27, 28, 29 bzw. 32 auf der Basis der Verbindungen der Beispiele 2, 4, 6 bzw. 16. Beispiel 28 zeigt sogar ohne Zusatz von Pyrithion oder dessen Derivaten eine fungizide Wirkung. Bei einem Vergleich der Beispiele 26 bzw. 36 mit den Beispielen 27 bzw. 30 zeigte sich weiterhin, daß überraschenderweise die Alkanolamide eine bessere Wirksamkeit aufweisen als die von den gleichen Alkanolaminen abgeleiteten Alkanolammoniumsalze.

Tabelle 2: Mikrobiologische Ergebnisse

Verdünnung % Beispiel	1,25				2,5				5			
	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ
Vergleichsbsp. 1									+++	++	0	3
Vergleichsbsp. 2									+++	++	0	3
Vergleichsbsp. 3									0	0	+++	18
32	+++	+++	0	3	+++	0	++	6	+	0	0	12
33	+++	+++	0	3	+++	0	++	12	0	0	0	18
34	+++	++	0	9	++	++	0	12	+	0	0	18
35	++	++	0	3	++	++	0	12	0	0	0	18
36	+++	0	0	3	+++	0	+++	9	0	0	0	18
37	++	++	0	3	+	0	0	6	++	+	0	9
38	+++	++	0	6	0	0	0	18	0	0	0	18
39	+++	+++	0	3	+++	++	+	6	+++	+	0	9
40	+++	++	0	3	++	++	0	3	+	+	0	15
41	+++	++	0	3	++	+	0	9	++	+	0	15
42	+++	++	0	3	+++	+	0	6	++	0	0	12
43	+++	0	0	3	++	0	0	3	++	0	0	3
44	+++	+++	0	3	+++	0	0	3	++	0	0	3
45	+++	+++	0	3	+++	+++	0	3	+++	++	0	3
46	+++	+++	0	3	++	++	0	3	++	++	0	3
47	+++	+++	0	3	+++	+++	0	3	+++	++	0	3
48	+++	++	0	3	++	++	0	3	++	++	0	3

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verdünnung % Beispiel	1,25				2,5				5			
	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ
55	++	++	+	3	0	0	0	12	0	0	0	18
55a	++	++	0	3	0	0	0	12	0	0	0	18
56	++	++	+++	3	+	+	+	6	+	+	+	9
56a	++	++	0	3	+	+	0	6	+	+	0	9
57	++	++	++	3	0	0	+	6	0	0	+	18
57a	++	++	0	6	+	+	0	12	0	0	0	18
58	0	0	+	3	0	0	+	12	0	0	+	18
58a	+	+	0	6	+	+	0	12	0	0	0	18
59	+++	0	0	3	+++	0	+++	9	0	0	0	18
59a	+++	0	0	3	+++	0	0	9	0	0	0	18
60	+++	0	0	3	++	0	0	9	0	0	0	18
60a	+++	0	0	3	++	0	0	9	0	0	0	18

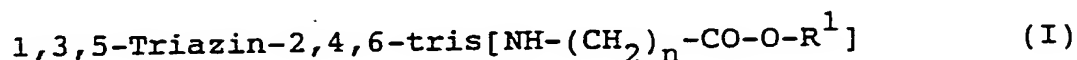
+++ = starker Befall - Keimzahl/ml  $> 10^4$   
 ++ = mittlerer Befall - Keimzahl/ml  $10^3-10^4$   
 + = schwacher Befall - Keimzahl/ml  $< 10^3$   
 0 = kein Befall

B = Bakterien  
 H = Hefen  
 P = Pilze

IZ = erster Keimbefalle nach x Impfzyklen

## Patentansprüche

1. Verwendung von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbon-säurederivaten der allgemeinen Formel



in der

n eine Zahl im Bereich von 4 bis 11 bedeutet und

R<sup>1</sup> eine der folgenden Bedeutungen aufweist:

- a) ein Alkaliatom, ein Moläquivalent eines Erdalkaliatoms oder ein Ammoniumion, abgeleitet von einem Alkanolamin der allgemeinen Formel



in der

mindestens eine der Gruppen R<sup>2</sup>

aa) eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

bb) eine Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppe mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Hydroxyalkyl- und Oxyalkylenrest,

oder

cc) eine Dihydroxyalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und, wenn weniger als drei der Gruppen  $R^2$  die vorstehende Bedeutung aufweisen, die übrigen Gruppen  $R^2$  Wasserstoff sind, oder eine der Gruppen  $R^2$  die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist sowie die zweite eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die dritte Wasserstoff ist,

bedeutet,

- b) eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen,
- c) eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im cyclischen Rest, die gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mehreren substituiert ist,
- d) einen Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen einschließlich Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die vorgenannten Polyole,
- e) einen Rest eines Anlagerungsproduktes von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an geradkettige oder verzweigte Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- f) einen Rest eines Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykols, dessen freie Hydroxylgruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist,

g) einen Rest einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,

h) eine Phenylalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest

oder

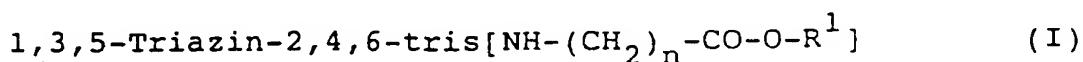
i) einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II,

als biozide bzw. biostatische Mittel in wasserhaltigen Systemen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n die Zahl 5 bedeutet.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  eine 2-Ethyl-hexyl-Gruppe ist.
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  ein Rest eines Polyols, ausgewählt aus der von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit gebildeten Gruppe, ist.
6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  ein Rest eines Polyethylen- und/oder Polypropylen-glykols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 106 bis 1000 ist.
7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  ein Rest eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 50,

insbesondere 2 bis 20, Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

8. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  eine Benzylgruppe ist.
9. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine der allgemeinen Formel II primäre Alkanolamine oder Gemische aus primären und sekundären Alkanolaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Hydroxyalkylresten sind.
10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zusammen mit wasserlöslichen, alkalistabilen Fungiziden.
11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Fungizid Pyrethrin oder Derivate desselben und/oder N-Alkyl-diazoniumdioxidsalze verwendet werden.
12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserhaltigen Systeme Kühlschmierstoffe sind.
13. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserhaltige System, bezogen auf die Gesamtformulierung, 0,05 bis 0,40 Gew.-% der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I und 0,0001 bis 0,2 Gew.-% Fungizide enthält.
14. Kühlschmierstoffe, enthaltend
  - a) 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäurederivate der allgemeinen Formel



in der

n eine Zahl im Bereich von 4 bis 11 bedeutet und

$R^1$  ein Ammoniumion, abgeleitet von einem Alkanolamin der allgemeinen Formel



in der

mindestens eine der Gruppen  $R^2$

aa) eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

bb) eine Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppe mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Hydroxyalkyl- und Oxyalkylenrest

oder

cc) eine Dihydroxyalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und, wenn weniger als drei der Gruppen  $R^2$  die vorstehende Bedeutung aufweisen, die übrigen Gruppen  $R^2$  Wasserstoff sind, oder eine der Gruppen  $R^2$  die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist sowie die zweite eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die dritte Wasserstoff ist,

oder einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II bedeutet,

b) gegebenenfalls Fungizide,



c) Wasser,

d) gegebenenfalls Mineralöl,

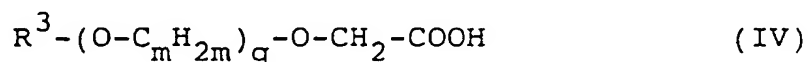
e) gegebenenfalls Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe

f) gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren,

wobei die 1,3,5-Triazin-2,4,6-alkylaminocarbonsäurederivate in einer Menge von 0,05 bis 0,40 Gew.-% und die Fungizide in einer Menge von 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlschmierstoffs, enthalten sind.

15. Kühlschmierstoffe nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe

a) Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^3$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen,

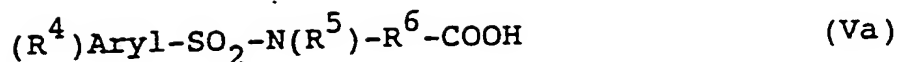
m die Zahl 2 und/oder 3 und

q eine Zahl im Bereich von 0 bis 20

bedeuten,

in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,

b) Arylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel

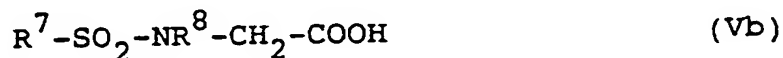


in der

$R^4$  Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe oder mehrere,  $R^5$  Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, beta-Cyanoethyl- oder Hydroxymethylgruppe,  $R^6$  eine Alkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Aryl einen Phenyl-, Naphthyl- oder Antracenyrest

bedeuten

oder Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^7$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

bedeuten,

oder Halbester bzw. Halbamide der allgemeinen Formel Vc



in der

$R^9$  der Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II und

$R^{10}$  ein o-Phenyl-, Vinyl- oder 1,2-Ethylenrest ist,

in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,

- c) geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte Carbonsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 7,5 bis 9,5,
- d) geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder
- e) Fettsäurealkanolamide auf der Basis geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und Aminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,

enthalten.

16. Kühlschmierstoffe nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fungizide Pyrethrin oder Derivate desselben und/oder N-Alkyl-diazeniumdioxidsalze enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02248

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup> A01N43/68; C07D251/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> C07D; A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 262 086 (CIBA-GEIGY AG) 30 March 1988 cited in the application see the whole document	1,14
A	EP,A,0 046 139 (CIBA-GEIGY AG) 17 February 1982 cited in the application see claims 1-8; examples	1-16
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, No. 4, 17 February 1964, Columbus, Ohio, US; abstract No. 4145e, H. NESTLER ET AL. 'Preparation of N-(1,3,5-triazinyl) amino acid derivatives.' column 4145; see abstract	1
A	*CAS RN 103479-85-2* *CAS RN 80584-91-4* & JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE vol.23, No. 3-4, 1963, LEIPZIG pages 173-185, cited in the application	1,14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 1992 (20.11.92)

Date of mailing of the international search report

21 December 1992 (21.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT.

International application No.

PCT/EP 92/02248

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK -  NUMBER SECTION. 1982, COLUMBUS US  page 156  *CAS RN 80584-92-5*</p>	1,14
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK -  NUMBER SECTION. 1991, COLUMBUS US  page 3274  *CAS RN 135043-68-4; 135043-69-5*</p>	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202248  
SA 64964**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 20/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0262086	30-03-88	CA-A- 1300868	19-05-92
		DE-A- 3775685	13-02-92
		JP-A- 63086881	18-04-88
		US-A- 4877552	31-10-89
EP-A-0046139	17-02-82	CA-A- 1161632	07-02-84
		JP-B- 1028107	01-06-89
		JP-A- 57054278	31-03-82
		US-A- 4402907	06-09-83

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

**I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS** (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 A01N43/68; C07D251/70

**II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

C07D ; A01N

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>**Art.<sup>9</sup>Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup>Betr. Anspruch Nr.<sup>13</sup>

A

EP,A,0 262 086 (CIBA-GEIGY AG)  
30. März 1988  
in der Anmeldung erwähnt  
siehe das ganze Dokument  
---

1, 14

A

EP,A,0 046 139 (CIBA-GEIGY AG)  
17. Februar 1982  
in der Anmeldung erwähnt  
siehe Ansprüche 1-8; Beispiele  
---

1-16

-/--

<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:<sup>"A"</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<sup>"E"</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<sup>"L"</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<sup>"O"</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<sup>"P"</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<sup>"T"</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<sup>"X"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<sup>"Y"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist<sup>"&"</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

20. NOVEMBER 1992

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 12. 92

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten

P. BOSMA

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, no. 4, 17. Februar 1964, Columbus, Ohio, US; abstract no. 4145e, H. NESTLER ET AL. 'Preparation of N-(1,3,5-triazinyl)amino acid derivatives.' Spalte 4145 ; siehe Zusammenfassung *CAS RN 103479-85-2*	1
A	*CAS RN 80584-91-4* & JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE Bd. 23, Nr. 3-4, 1963, LEIPZIG Seiten 173 - 185 in der Anmeldung erwähnt ---	1, 14
A	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. 1982, COLUMBUS US Seite 156 *CAS RN 80584-92-5* ---	1, 14
A	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. 1991, COLUMBUS US Seite 3274 *CAS RN 135043-68-4; 135043-69-5* -----	1



# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202248  
SA 64964

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 20/11/92.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0262086	30-03-88	CA-A- 1300868	19-05-92
		DE-A- 3775685	13-02-92
		JP-A- 63086881	18-04-88
		US-A- 4877552	31-10-89
-----			
EP-A-0046139	17-02-82	CA-A- 1161632	07-02-84
		JP-B- 1028107	01-06-89
		JP-A- 57054278	31-03-82
		US-A- 4402907	06-09-83
-----			

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



# (12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 194 782 (13) A

(43) Application published 16 Mar 1988

(21) Application No 8527680

(22) Date of filing 9 Nov 1985

(71) Applicant

Ciba-Geigy AG

(Incorporated in Switzerland)

Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, Switzerland

(72) Inventor

Geoffrey Graham

(74) Agent and/or Address for Service

Kenneth D Sparrow,

Ciba-Geigy PLC, Patent Department, Tenax Road,  
Trafford Park, Manchester M17 1WT

(51) INT CL<sup>4</sup>

C23F 11/167 11/14

(52) Domestic classification (Edition J):

C1C 251 252 253 254 31X 463 ACE

U1S 1364 1406 1407 2320 C1C

(56) Documents cited

None

(58) Field of search

C1C

C7U

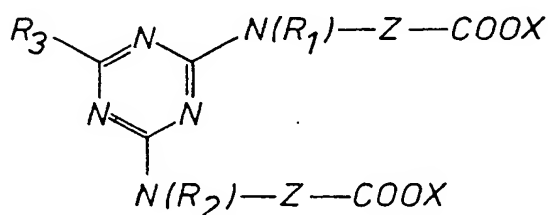
Selected US specifications from IPC sub-class C23F

(54) Additives for aqueous functional fluids

(57) An additive combination which imparts excellent corrosion-inhibiting and anti-wear properties to an aqueous functional fluid, comprises:

(A) a mixture of monobutyl phosphate and dibutyl phosphate; and

(B) a compound having the formula I:



in which Z is a C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolamine, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are hydrogen or methyl, and R<sub>3</sub> is a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl or -Z-COOX wherein Z and X have their previous significance and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl; the ratio by weight of component (A) to component (B) being at least 5:1.

## SPECIFICATION

## Additives for aqueous functional fluids

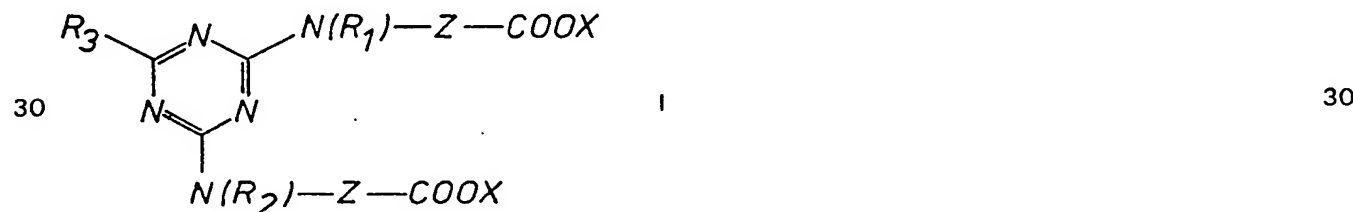
- 5 The present invention relates to additives for aqueous functional fluids. 5

Various additives are usually added to aqueous functional fluids in order to improve their use properties. For example, so-called high-pressure and anti-wear additives are added to aqueous functional fluids which require a high load-bearing capacity, in order that the fluid can transfer large forces. Effective anti-wear additives greatly reduce the appearances of wear which would otherwise occur. Moreover, when corrosive agents e.g. oxygen and moisture act simultaneously on a metal surface, corrosion can occur. Accordingly, in these circumstances, corrosion inhibitors are added to inhibit the access of such agents to the metal surfaces. Oxidation reactions in a functional fluid, set up by atmospheric oxygen and increased at elevated temperature, can be suppressed by adding an antioxidant. 10

- 15 There is a constant search for additive packages which will provide improved stabilisation of aqueous functional fluids and metal surfaces in contact with such fluids. 15

One well-known class of general corrosion inhibitors are alkyl phosphates e.g. SANDOCORIN 8000 (SANDOZ A.G.) which is an approximately 25% aqueous solution of monobutyl phosphate and dibutyl phosphate, neutralised with caustic soda. These alkyl phosphates, however, do not pass one of the basic corrosion-inhibitor tests, namely Corrosion Test IP 287, which is used to evaluate corrosion inhibitors for aqueous functional fluids. Moreover, there are no disclosures showing that such alkyl phosphates have ever been used, or recommended for use as an extreme pressure/antiwear additive for functional fluids. 20

- 25 In European Patent Specification No. 46139 there are described certain triazine compounds, having excellent corrosion-inhibiting properties for ferrous metals and having the formula I: 25



- 35 in which Z is a C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolamine, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are hydrogen or methyl and R<sub>3</sub> is a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl or -Z-COOX in which Z and X have their previous significance, and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl. 35

- 40 The triazine compounds of formula I, while they pass readily the IP 287 corrosion-inhibitor test, exhibit very poor antiwear properties in standard antiwear tests. 40

Surprisingly, we have found that a combination of an optionally neutralised alkyl phosphate and a triazine compound of formula I, in specified relative proportions, provides an additive package which imparts to an aqueous functional fluid effective corrosion inhibition combined with good antiwear properties. 45

Accordingly, the present invention provides an additive combination for an aqueous functional fluid, the combination comprising:

- A) at least one optionally neutralised C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl phosphate; and  
B) at least one compound having the formula I, as hereinbefore defined, the ratio by weight of component A) to component B), excluding the cation X, being at least 5 to 1, preferably from 5 to 12. 50

Component A) of the additive combination of the present invention may be any optionally neutralised C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl phosphate, or mixture thereof, but is preferably any commercially available mixture of C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> mono-alkyl- and di-alkyl phosphates, eg methyl dihydrogen phosphate, dimethyl hydrogen phosphate, n-butyl dihydrogen phosphate, n-butyl dihydrogen phosphate, di-n-butyl hydrogen phosphate, n-dodecyl dihydrogen phosphate, di-n-dodecyl hydrogen phosphate, optionally in the form of their alkali metal salts, especially the commercial product sold as SANDOCORIN 8000 which is an approximately 25% aqueous solution of monobutyl phosphate and dibutyl phosphate which has been neutralised with caustic soda. 55

- 60 With respect to the compounds of formula I, Z may be methylene, 1,2-ethylene, 1,2-propylene, 1,3-propylene, 1,4-butylene, 1,1-dimethyl-1,2-ethylene, 1,5-pentylene, 1,6-hexylene, 1,8-octylene, 1,10-decylene or 1,11-undecylene. Preferably Z contains 1-5 C-atoms, especially 1-3 C-atoms. 60

When X is an alkali metal, it may be sodium, potassium or lithium. When X is an alkaline earth metal it may be calcium or magnesium. Examples of ammonium groups X are the proto- 65

nated residues of methylamine, isopropylamine, dodecylamine, dibutylamine, triethylamine, tributylamine, ethanolamine, diethanolamine, dipropanolamine, or triethanolamine. Preferably, X is hydrogen, alkali metal or mono-, di- or triethanolamine.

$R_3$  is preferably a group  $-NR_4R_5$  in which  $R_4$  is  $-Z-COOX$  or  $C_1-C_8$  alkyl and  $R_5$  is hydrogen, methyl or ethyl. 5

The additive combination of the invention may be produced as a dry powder by dry blending solid components a) and b) or, preferably, as an aqueous solution by dissolving in water components a) and b) in the defined proportions by weight.

Examples of specific compounds of formula I are as follows:

10

2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine,

2,4,6-Tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazine,

2,4,6-Tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazine,

2,4,6-Tris(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine,

15 2,4,6-Tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazine, 15

2,4,6-Tris(11'-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazine,

2,4,6-Tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine,

2,4,6-Tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine,

2,4,6-Tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine,

20 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine, 20

2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazine,

2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine,

2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazine,

2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino-1,3,5-triazine,

25 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine 25

2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine

2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino-1,3,5-triazine

2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

30 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino-1,3,5-triazine 30

2,4-Bis(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine

2,4-Bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-Bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-Bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

35 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2''-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine 35

2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(carboxymethylamino)-1,3,5-triazine

2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2''-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine

2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine

2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine

40 40

The compounds of formula I are not new. These compounds and their production are described e.g. in Zhurnal Analiticheskoi Khimii 15, 419-423 (1960), in DE-OS 1935010, in DE-OS 2819796, in US Patent Specification 3697520 and in J. Prakt Chemie 23 173-85 (1963).

The additive combination of the invention is readily soluble in aqueous functional fluids.

45 Accordingly, the present invention also provides an aqueous functional fluid containing 0.001 to 5% by weight, based on total weight of the functional fluid, of an additive combination of this invention. 45

The aqueous functional fluid base of the compositions of the invention may be e.g. aqueous machining fluid formulations (e.g. for use in boring, milling, reaming, turning, cutting, sawing, grinding, broaching and thread-cutting operations or in non-cutting shaping in drawing or rolling operations); aqueous glycol antifreeze systems; or water/glycol hydraulic fluids. 50

In the aqueous compositions of the invention in which the aqueous system component is an aqueous machining fluid formulation, such formulation may be a water dilutable cutting or grinding fluid such as:

55 a) Aqueous concentrates of the additive combination of the invention, used at dilutions of 1:50 to 1:1000, which are usually employed as grinding fluids; 55

b) Polyglycols containing the additive combination of the invention which are used at dilutions of 1:20 to 1:40 for cutting operations and 1:60 to 1:80 for grinding;

60 c) Semi-synthetic cutting fluids similar to b) but containing in addition 10 to 25% oil with sufficient emulsifier to render the water diluted product translucent; 60

d) An emulsifiable mineral oil concentrate containing, for example, an addition to the additive combination of the invention, emulsifiers, biocides, antifoaming agents, coupling agents etc; they are generally diluted from 1:10 to 1:50 with water to a white opaque emulsion;

65 e) A product similar to d) containing less oil and more emulsifier which on dilution to the range 1:50 to 1:1000 gives a translucent emulsion for cutting or grinding operations. 65

The additive combination of the invention may be used as sole additive package or in admixture with other additives for aqueous functional fluids e.g. known corrosion inhibitors and, for the machining fluids, known extreme-pressure additive.

Examples of further corrosion inhibitors which may be present in the aqueous functional fluids of the present invention include the following groups:

- a) Organic acids, their esters or ammonium, amine, alkanolamine and metal salts, for example, benzoic acid, *p*-tert.butyl benzoic acid, disodium sebacate, triethanolamine laurate, isononanoic acid, triethanolamine salt of (*p*-toluene sulphonamido caproic acid), sodium N lauroyl sarcosinate, nonyl phenoxy acetic acid, or boric acid, boric acid esters include boric acid and their amine salts.
- b) Nitrogen containing materials such as the following types: fatty acid alkanolamides; imidazolines, for example 1-hydroxy-ethyl-2-oleyl-imidazoline; oxazolines; triazoles for example benzotriazoles; and inorganic salts, for example sodium nitrite and nitrate;
- c) Phosphorus-containing materials such as the following types: amine phosphates, phosphonic acids or inorganic salts, for example sodium dihydrogen phosphate;
- d) Sulphur containing compounds such as the following types: sodium, calcium or barium petroleum sulphonates, or heterocyclics for example sodium mercaptobenzothiazole.

Examples of further extreme pressure additives which may be present in the fluids of the present invention include sulphur and/or phosphorus and/or halogen containing materials, for instance sulphurised sperm oil, sulphurised fats, tritoly phosphate, chlorinated paraffins or ethoxylated phosphate esters.

The following Examples further illustrate the present invention. Parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

#### 25 Examples 1 and 2

The corrosion resistance and anti-wear properties of 1:1 ethylene glycol/water mixtures containing various additive packages, were determined.

The corrosion resistance performances were assessed by the following procedure, which is a modification of the Institute of Petroleum Test 287.

A 1% solution of the compound or additive mixture under test is prepared and contains sufficient triethanolamine (TEA) that the solution has a pH value of 8.5.

This solution is further diluted by a factor of 2,4,8 or 16 and each of the solutions so obtained is contacted with cast iron chips—placed on a filter paper according to the method set forth in the IP287 Test Procedure.

The visual assessment of the condition of the filter paper after exposure is in accordance with the following guidelines:

<i>degree of rusting</i>	<i>rating</i>
no rusting	0
<5 small specks	T(trace)
<10% area rusted	M(moderate)
>10% area rusted	S(severe)

The results obtained are set out in the following Table I.

The antiwear properties were determined by the Falex procedure using, as base fluid, the 1:1 ethylene glycol mixture but containing sufficient triethanolamine that the fluid has a pH value of  $8.5 \pm 0.1$ , plus the additive under test.

The additives tested were:

- A) SANDOCORIN 8000 (Product A) which is a 25% by weight solution of the sodium salt of mixed mono- and di-butyl phosphates; and
- B) an additive combination of the invention (Product B) comprising 1 part by weight of 2,4,6-tris-(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine, 2 parts by weight of triethanolamine and 1 part by weight of water.

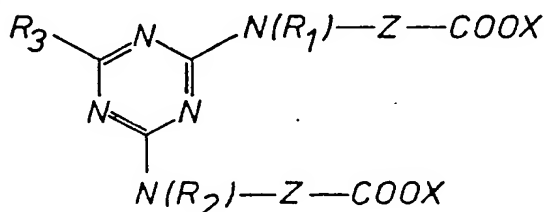
Table I

Example	Product A 25% wt solution	Product B % by wt	Weight ratio A:B	Falex Test Total wt loss (mg)	IP 287 Corrosion Test (Rating)
5					
10	0	0.175	-	100 (Fail)	0 Pass
1	2.0	0.175	11.4:1	0.7 (Pass)	0 Pass
2	1.0	0.175	5.7:1	4.5 (Pass)	0 Pass
-	0.5	0.175	2.85:1	48 (Fail)	0 Pass
-	0.25	0.175	1.43:1	73 (Fail)	-
15	1.0	0	-	2.2 (Pass)	S
-	0.5	0	-	54 (Fail)	S

The results demonstrate that additive combinations of the invention impart adequate corrosion/antiwear properties to an aqueous functional fluid. By contrast, additive combinations which are similar to, but fall outside the definition of the additive combinations of the invention, fail this test.

## CLAIMS

1. An additive combination for an aqueous functional fluid, the combination comprising:
  - A) at least one optionally neutralised C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl phosphate; and
  - B) at least one compound having the formula I:



in which Z is a C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolamine, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are hydrogen or methyl, and R<sub>3</sub> is a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl or -Z-COOX wherein Z and X have their previous significance and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl; the ratio by weight of component A) to component B) excluding the cation X being at least 5.0 to 3:1.

2. Additive combination according to claim 1 wherein the ratio by weight of component A) to component B) is within the range of from 5 to 12.

3. Additive combination according to claim 1 or 2 wherein component A) is a mixture of C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl- and di-alkyl phosphates, optionally in the form of their alkali metal salts.

4. Additive combination according to claim 3 wherein component A) is an approximately 25% aqueous solution of monobutyl phosphate and dibutyl phosphate, which has been neutralised with caustic soda.

5. Additive combination according to claim 1 wherein, in the compound of formula I, Z contains 1 to 5 C-atoms.

6. Additive combination according to claim 5 wherein Z contains 1 to 3 C-atoms.

7. Additive combination according to claim 1 wherein, in the compound of formula I, X is hydrogen, an alkali metal or mono-, di- or tri-ethanolamine.

8. Additive combination according to claim 1 wherein R<sub>3</sub> is a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is -Z-COOX in which Z and X are as defined in claim 1, or R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl, and R<sub>5</sub> is hydrogen, methyl or ethyl.

9. Additive combination according to claim 1 wherein component B) is 2,4,6-tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine.

10. An aqueous functional fluid composition containing 0.001 to 5% by weight, based on the total weight of the functional fluid, of an additive combination as defined in claim 1.

11. Functional fluid composition according to claim 10 wherein the functional fluid is an aqueous machining fluid, an aqueous glycol anti-freeze or a water/glycol hydraulic fluid.

12. Functional fluid composition according to claim 11 wherein the functional fluid is a water-dilutable cutting or grinding fluid.

13. Functional fluid composition according to claim 10 in which other known additives for functional fluids are present.

---

Published 1988 at The Patent Office, State House, 66/71 High Holborn, London WC1R 4TP. Further copies may be obtained from The Patent Office, Sales Branch, St Mary Cray, Orpington, Kent BR5 3RD. Printed by Burgess & Son (Abingdon) Ltd. Con. 1/87.





Publication number : **0 553 962 A1**

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

Application number : **93300175.2**

Int. Cl.<sup>5</sup> : **C23F 11/10, C23F 11/08**

Date of filing : **12.01.93**

A request for correction Replacing pages 13 and 14 of the description has been filed pursuant to Rule 88 EPC. A decision on the request will be taken during the proceedings before the Examining Division (Guidelines for Examination in the EPO, A-V, 2.2).

Priority : **18.01.92 GB 9201165**

Date of publication of application : **04.08.93 Bulletin 93/31**

Designated Contracting States : **BE DE FR GB IT**

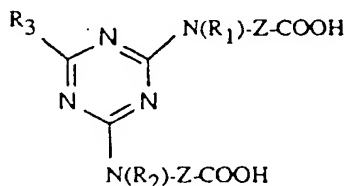
Applicant : **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

Inventor : **Minett, Michael Geoffrey**  
**14 St. Austell Drive**  
**Prestwich, Manchester M25 5LX (GB)**  
 Inventor : **Birchall, Kevin Leslie**  
**50 Oakfield Road**  
**Davenport, Stockport, SK3 8SG (GB)**

Representative : **Sharman, Thomas**  
**CIBA-GEIGY PLC. Patent Department, Central**  
**Research, Hulley Road**  
**Macclesfield, Cheshire SK10 2NX (GB)**

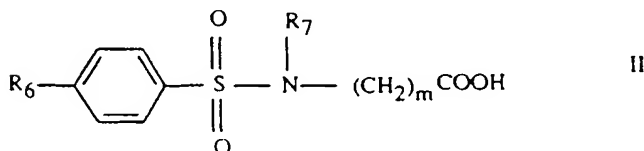
**Corrosion inhibiting compositions.**

- A corrosion inhibiting composition comprising :
- A) 40-90% by weight of a carboxylic acid corrosion inhibitor, or a water-soluble salt thereof, comprising one or more of :
- A1) a triazine-carboxylic acid of formula I :



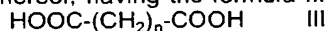
in which Z is a C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> alkylene group, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, independently, are hydrogen or methyl, and R<sub>3</sub> is a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl or -Z-COOH in which Z has its previous significance, and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, or a water-soluble salt thereof ;

A2) a sulphonamidocarboxylic acid of formula II :



in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, independently, are hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, and m is an integer ranging from 1 to 10 or a water-soluble salt thereof ; and

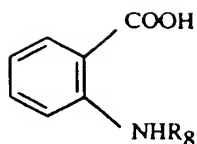
A3) a dicarboxylic acid, or mixture thereof, having the formula III :



in which n is an integer ranging from 4 to 12, or a water-soluble salt thereof ;

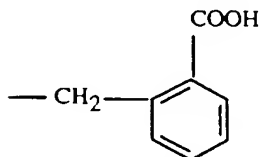
B) 10-60% by weight of one or more aminobenzoic acids having the formula IV :

EP 0 553 962 A1

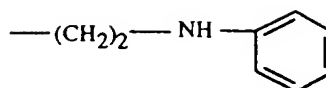


IV

in which  $R_8$  is hydrogen or a group of formula V or VI :



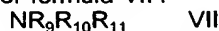
V



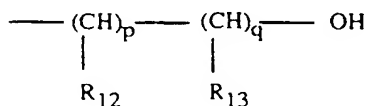
VI

or one or more water-soluble salts thereof ;

C) 0-10% by weight of an alkanolamine of formula VII :



in which  $R_9, R_{10}$  and  $R_{11}$ , independently, are hydrogen, a linear or branched  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl group which is optionally interrupted by an oxygen atom, or  $R_9, R_{10}$  and  $R_{11}$  are a group of formula VIII :



VIII

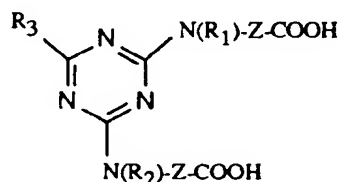
where  $R_{12}$  and  $R_{13}$ , independently, are hydrogen or  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl and  $p$  and  $q$ , independently, are 0 or an integer ranging from 1 to 10, provided that  $p$  and  $q$  are not simultaneously 0 and provided that at least one of  $R_9, R_{10}$  and  $R_{11}$  is a group of formula VIII ; and

D) 0-10% by weight of an alkali metal borate ;  
the percentages by weight being based on the total weight of the corrosion inhibitor composition.

The present invention relates to corrosion inhibiting compositions.

A wide variety of different chemical structures have found use as corrosion inhibitors for metals which come into operational contact with corrosive media.

One such group of chemical compounds is carboxylic acid compounds. One example of a group of carboxylic acid compounds, which are very effective corrosion inhibitors for ferrous metal in contact with aqueous systems, is that described in US 4402907 and comprising compounds of formula:



in which Z is e.g. a C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> alkylene group, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, independently, are e.g. hydrogen or methyl; and R<sub>3</sub> is e.g. a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl or -Z-COOH in which Z has its previous significance, and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl; or water-soluble salts thereof.

Also known, as a corrosion inhibitor for, e.g. ferrous metal in aqueous systems is o-aminobenzoic acid (anthranilic acid) as well as derivatives thereof, c.f. e.g. Kriss et al. Zh. Prikl. Chem., 1989, 62(8), 1844-9.

These known carboxylic acid corrosion inhibitors have the disadvantage that they tend to be less effective when used in hard water systems.

EP 341 536 describes an attempt to improve the corrosion protection and hard water sensitivity of anthranilic acid derivatives by combining them with an alkenylsuccinic acid and an alkanolamine.

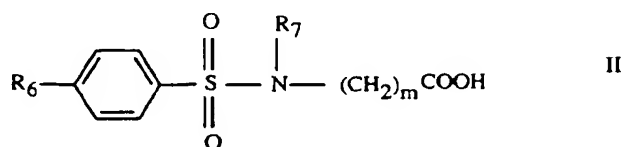
We have now found that by constructing a different combination of carboxylic acid corrosion inhibitors, the resulting combination has outstanding corrosion inhibiting properties which are much less sensitive to hard water environments.

Accordingly, the present invention provides a corrosion inhibiting composition comprising:

A) 40-90% by weight of a carboxylic acid corrosion inhibitor or a water-soluble, salt thereof, comprising one or more of:

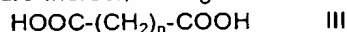
A1) a triazino- carboxylic acid of formula I as hereinbefore defined;

A2) a sulphonamidocarboxylic acid formula II:



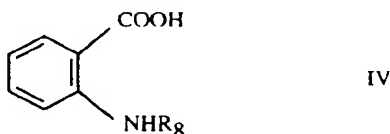
in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, independently, are hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, and m is an integer ranging from 1 to 10; and

A3) a dicarboxylic acid, or mixture thereof, having the formula III:

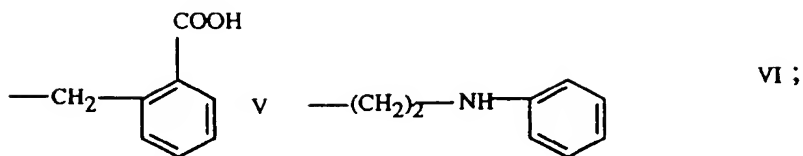


in which n is an integer ranging from 4 to 12;

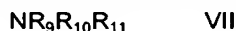
B) 10 to 60% by weight of one or more aminobenzoic acids or water-soluble salts thereof having the formula IV:



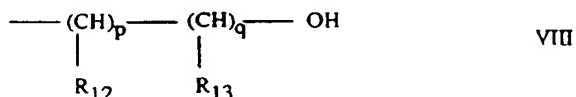
in which R<sub>8</sub> is hydrogen or a group of formula V or VI:



optionally, C) 0 to 10% by weight of an alkanolamine of formula VII:



in which  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$ , independently, are hydrogen, a linear or branched  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$  alkyl group which is optionally interrupted by an oxygen atom, or  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  are a group of formula VIII:



in which  $\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$ , independently, are hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$  alkyl and  $p$  and  $q$ , independently, are 0 or an integer ranging from 1 to 10, provided that  $p$  and  $q$  are not simultaneously 0; and provided that at least one of  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  is a group of formula VIII; and, optionally, D) 0 to 10% by weight of an alkali metal borate; the percentages by weight being based on the total weight of the corrosion inhibitor composition.

$\text{C}_1\text{--C}_{11}$  Alkylene groups  $\text{Z}$  are, e.g., methylene, ethylene,  $n$ -propylene,  $n$ -butylene,  $n$ -pentylene,  $n$ -hexylene,  $n$ -heptylene,  $n$ -octylene,  $n$ -decylene and  $n$ -undecylene. Preferred such groups are  $\text{C}_1\text{--C}_5$  alkylene groups, especially  $n$ -pentylene.

$\text{C}_1\text{--C}_4$  Alkyl groups  $\text{R}_6$  and/or  $\text{R}_7$  are, e.g., methyl, ethyl,  $n$ -propyl, isopropyl or  $n$ -butyl. Preferably,  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are independently hydrogen or methyl,  $\text{R}_6$  being methyl and  $\text{R}_7$  being hydrogen in especially preferred embodiments.

$\text{C}_1\text{--C}_{12}$  Alkyl groups  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$  are e.g. methyl, ethyl,  $n$ -propyl, isopropyl,  $n$ -butyl,  $n$ -hexyl,  $n$ -octyl,  $n$ -decyl or  $n$ -dodecyl.

$\text{C}_1\text{--C}_{12}$  Alkyl groups  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  interrupted by an oxygen atom are, e.g., methoxymethyl, ethoxymethyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 3-methoxypropyl, 1- or 2-methoxybutyl, 1-methoxyoctyl, 1-methoxydecyl or 1-methoxydodecyl.

In formula III  $n$  is preferably 11 and/or 12.

Preferably,  $\text{R}_4$  is  $\text{C}_1\text{--C}_8$  alkyl or  $\text{---Z---COOH}$  where  $\text{Z}$  is a  $\text{C}_1\text{--C}_5$  alkylene group;  $\text{R}_5$  is hydrogen or  $\text{C}_1\text{--C}_4$  alkyl;  $\text{R}_9$  and  $\text{R}_{10}$  are independently hydrogen,  $\text{C}_1\text{--C}_4$  alkyl or a group of formula VIII where  $\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$  are independently hydrogen or  $\text{C}_1\text{--C}_4$  alkyl, while  $\text{R}_{11}$  is a group of formula VIII where  $\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$  are independently hydrogen or  $\text{C}_1\text{--C}_4$  alkyl.

Thus, preferred compounds A1) are of formula I where  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are independently hydrogen or methyl,  $\text{R}_3$  is  $\text{---NR}_4\text{R}_5$  where  $\text{R}_4$  is  $\text{C}_1\text{--C}_8$  alkyl or  $\text{---Z---COOH}$ ,  $\text{R}_5$  is hydrogen or  $\text{C}_1\text{--C}_4$  alkyl, and  $\text{Z}$  is  $\text{C}_1\text{--C}_5$  alkylene and their water soluble salts; preferred compounds A2) are of formula II where  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are independently hydrogen or methyl and their water-soluble salts; and preferred compounds A3) are of formula III where  $n$  is 11 or 12, mixtures of an acid where  $n$  is 11 with an acid where  $n$  is 12, and water-soluble salts of such acids and mixtures of acids.

Examples of specific compounds of formula I are as follows:

- 2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(11'-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4,6-Tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino)-1,3,5-triazine,
- 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino)-1,3,5-triazine,

2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine  
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino)-1,3,5-triazine  
 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(carboxymethylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine,  
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine,

The compounds of formula I are not new. These compounds and their production are described e.g. in Zhurnal Analiticheskoi Khimii 15, 419-423 (1960), in DE-OS 1935010, in DE-OS 2819796, in US Patent Specification 3697520 and in J. Prakt Chemie 23 173-85 (1963). Especially preferred compounds are 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine and water-soluble salts thereof.

Examples of compounds of formula II include benzenesulphonamidoacetic acid, benzenesulphonamido-2-propionic acid, benzenesulphonamido-4-butyric acid, benzenesulphonamido-6-n-hexanoic acid, benzenesulphonamido-8-n-octanoic acid, benzenesulphonamido-10-n-decanoic acid, N-methylbenzenesulphonamidoacetic acid, 4-toluene sulphonamidoacetic acid and N-methyl-4-toluene sulphonamidoacetic acid. Especially preferred compounds are p-toluenesulphonamidocaproic acid and water-soluble salts thereof.

Compounds of formula III include, e.g. adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, nonane-1,9-dioic acid, decane-1,10-dioic acid, undecane-1,11-dioic acid and dodecane-1,12-dioic acid, as well as mixtures of these e.g. the commercially - available mixture of undecane-1,11-dioic acid and dodecane-1,12-dioic acid sold as "Alox 232", the last-named being especially preferred.

Specific examples of aminobenzoic acids of formula IV include anthranilic acid and N-(2-carboxy benzyl)-2-aminobenzoic acid.

The optional alkanolamine of formula VII may be, e.g., ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methylethanolamine, dimethylethanolamine, diethylethanolamine, butylethanolamine, dibutylethanolamine, di-isopropylethanolamine, methyldiethanolamine, ethyldiethanolamine, isopropanolamine, di-isopropanolamine, tri-isopropanolamine, sec.butanolamine, di-sec.butanolamine, tri-sec.butanolamine, or dimethylisopropanolamine. An especially preferred alkanolamine is triethanolamine.

The alkali metal borate may be e.g. sodium borate or potassium borate.

The water-soluble salts of carboxylic acid compounds of formula I and/or II may be alkali metal salts such as sodium or potassium salts; alkaline earth metal salts such as calcium or magnesium salts; or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl amine salts such as methylamine, ethylamine, isopropylamine, dibutylamine, tributylamine, octylamine or dodecylamine salt. The C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> amine salt may be hydroxy-substituted and may be, e.g., a mono-, di- or tri-ethanolamine salt.

As already indicated, the corrosion inhibiting composition according to the present invention provide excellent inhibition against corrosion of ferrous metals in contact with an aqueous medium.

Accordingly, the present invention also provides a method of inhibiting the corrosion of a ferrous metal in contact with an aqueous system, comprising incorporating into the aqueous system an effective, corrosion-inhibiting amount, preferably 0.001 to 5% by weight, based on the weight of the aqueous system, of a corrosion inhibiting composition as hereinbefore defined.

The aqueous system which is treated according to the method of the present invention may be a totally aqueous or a partly aqueous medium.

Aqueous systems which may be effectively treated according to the present invention include e.g. cooling water systems, steam generating systems, sea-water evaporators, reverse osmosis equipment, bottle washing plants, paper manufacturing equipment, sugar evaporator equipment, soil irrigation systems, hydrostatic cookers, gas scrubbing systems, closed circuit heating systems, aqueous - based refrigeration systems, down-well systems, aqueous machining fluid formations (e.g. for use in boring, milling, reaming, broaching, drawing, turning, cutting, sawing, grinding, and in thread-cutting operations, or in non-cutting shaping, spinning, drawing or rolling operations), aqueous scouring systems, aqueous glycol anti-freeze systems, water/glycol hydraulic fluids; and aqueous - based polymer surface coating systems.

The corrosion-inhibiting composition of the present invention may be used in the method of the present invention either alone or in conjunction with other materials known to be useful in water treatment.

In the treatment of systems which are completely aqueous, e.g. cooling water systems, steam-generating systems, sea water evaporator systems, hydrostatic cookers and closed circuit heating systems, examples of

further water treatment additives include one or more of further corrosion inhibitors; metal deactivators; further scale inhibitors/dispersing agents; threshold agents; precipitating agents; oxygen scavengers; sequestering agents; antifoaming agents; and biocides.

Further corrosion inhibitors which may be used include water-soluble zinc salts; phosphates; polyphosphates; phosphonic acids or their salts, e.g. hydroxyethyl diposphonic acid (HEDP), nitrilotris methylene phosphonic acid, methylamino dimethylene phosphonocarboxylic acids and their salts (e.g. those described in DE-OS 2632774), hydroxyphosphonoacetic acid, 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and those described in GB-PS 1572406; nitrates e.g. sodium nitrate; nitrites e.g. sodium nitrite; tungstates and molybdates e.g. sodium tungstate or molybdate; silicates e.g. sodium silicate; N-acylsarcosines; N-acylimino diacetic acids; ethanolamines; fatty amines; and polycarboxylic acids, e.g. polymaleic acid and polyacrylic acid (and their respective alkali metal salts), copolymers of maleic anhydride e.g. with sulphonated styrene, copolymers of acrylic acid e.g. with hydroxyalkylated acrylic acid, and substituted derivatives of polymaleic and polyacrylic acids and their copolymers.

Metal deactivators especially for copper, include benzotriazole, 5,5'-methylene bis-benzotriazole or copper - deactivating derivatives of benzotriazole or tolutriazole, or their Mannich base derivatives, or mercaptobenzothiazole.

Scale inhibitors/dispersing agents include polymerized acrylic acid (or its salts), phosphino-polycarboxylic acids (e.g. those described in GB-PS 1458235), the cotelomers described in EP-PS 0150706, hydrolyzed polyacrylonitrile, polymerized methacrylic acid and its salts, polyacrylamide and copolymers of acrylamide with acrylic and methacrylic acids, lignin sulphonic acid and its salts, tannin naphthalene sulphonic acid/formaldehyde condensation products, starch and its derivatives, cellulose, acrylic acid / lower alkyl hydroxy-acrylate copolymers (e.g. those described in US-PS 4029577) styrene/maleic anhydride copolymers and sulphonated styrene homopolymers (e.g. those described in US-PS 4374733, and combinations of these).

Specific threshold agents, include 2-phosphonobutane-1,2,4-tri-carboxylic acid, HEDP, hydrolyzed polymaleic anhydride and its salts, alkyl phosphonic acids, hydroxyphosphonoacetic acid, 1-aminoalkyl-1,1-diphosphonic acids and their salts, and alkali metal polyphosphates.

It will be clear from the above lists that certain additive compounds, e.g. phosphonocarboxylic acids, function both as scale inhibitors and as corrosion inhibitors.

Precipitating agent co-additives which may be used are alkali metal orthophosphates or carbonates; oxygen scavengers include alkali metal sulphites and hydrazines; sequestering agents are nitrilotriacetic acid and its salts; antifoaming agents are silicones, e.g. polydimethylsiloxanes, distearyl sebacimide, distearyl adipamide, and related products derived from ethylene oxide and/or propylene oxide condensations, in addition to fatty alcohols such as capryl alcohol and its ethylene oxide condensates. Biocides which may be used are, e.g. amines, quaternary ammonium compounds, m-chlorophenols, sulphur-containing compounds such as sulphones, methylene bis thiocyanates and carbonates, isothiazolines, brominated propionamides, triazines, phosphonium compounds, chlorine and chlorine-release agents, bromine and bromine release agents, and organometallic compounds such as tributyl tin oxide.

If the system to be treated according to the invention is not completely aqueous e.g. an aqueous machining fluid formulation, it may be e.g. a water dilutable cutting or grinding fluid.

The aqueous machining fluid formulations of the invention may be e.g. metal working formulations. By "metal working" we mean "reaming, broaching, drawing, spinning, cutting, grinding, boring, milling, turning, sawing, non-cutting shaping or rolling". Examples of water-dilutable cutting or grinding fluids into which the corrosion inhibiting compound of formula I may be incorporated include:

- a) Aqueous concentrates of one or more corrosion inhibitors, and optionally one or more anti-wear additives, used at dilutions of 1:50 to 1:100, which are usually employed as grinding fluids;
- b) Polyglycols containing biocides, corrosion inhibitors and anti-wear additives which are used at dilutions of 1:20 to 1:40 for cutting operations and 1:60 to 1:80 for grinding;
- c) Semi-synthetic cutting fluids similar to b) but containing in addition 10 to 25% oil with sufficient emulsifier to render the water diluted product translucent;
- d) An emulsifiable mineral oil concentrate containing, for example, emulsifiers, corrosion inhibitors, extreme pressure/anti-wear additives, biocides, antifoaming agents, coupling agents etc; they are generally diluted from 1:10 to 1:50 with water to a white opaque emulsion;
- e) A product similar to d) containing less oil and more emulsifier which, on dilution to the range 1:50 to 1:100, gives a translucent emulsion for cutting or grinding operations.

Mixtures of sodium nitrite and triethanolamine have been used to inhibit corrosion in metal working but, because of related toxicity problems, due e.g. to the danger of forming N-nitrosamines, and because of legal regulations in some countries relating to effluents, alternatives to the use of sodium nitrite are being sought.

For those partly-aqueous systems in which the aqueous system component is an aqueous machining fluid

formulation, the corrosion inhibitor composition of the present invention may be used singly, or in admixture with other additives e.g. known further corrosion inhibitors and/or extreme pressure additives.

Examples of other corrosion inhibitors which may be used in these aqueous systems, in addition to the corrosion inhibitor composition of the present invention include the following groups:

- 5 a) Further organic acids, their esters or ammonium, amine, alkanolamine and metal salts, for example, benzoic acid, p-tert-butyl benzoic acid, triethanolamine laurate, iso-nonanoic acid, sodium N-lauroyl sarcosinate or nonyl phenoxy acetic acid;
- b) Nitrogen containing materials such as the following types: fatty acid alkanolamides; imidazolines, for example, 1-hydroxyethyl-2-oleyl-imidazolines; oxazolines; triazoles, for example, benzotriazoles, triethanolamines; fatty amines; and inorganic salts, for example sodium nitrate;
- 10 c) Phosphorus containing materials such as the following types: amine phosphates, phosphonic acids or inorganic salts, for example, sodium dihydrogen phosphate or zinc phosphate;
- d) Sulphur containing compounds such as the following types: sodium, calcium or barium petroleum sulphonates, or heterocyclics, for example, sodium mercaptobenzothiazole.
- 15 Nitrogen containing materials, particularly triethanolamine, are preferred.

Examples of extreme pressure additives which may be present in the systems of the present invention include sulphur and/or phosphorus and/or halogen containing materials, for instance, sulphurised sperm oil, sulphurised fats, tritoyl phosphate, chlorinated paraffins or ethoxylated phosphate esters.

When triethanolamine is present in the aqueous systems treated according to the present invention, it is preferably present in an amount such that the ratio of the corrosion inhibitor composition of the present invention to triethanolamine is from 2:1 to 1:20.

The partly-aqueous systems treated by the method of the present invention may also be aqueous surface-coating compositions e.g. primer emulsion paints and aqueous powder coatings for metallic substrates.

The aqueous surface-coating composition may be e.g. a paint such as styrene-acrylic copolymer emulsion paint, a resin, latex, or other aqueous based polymer surface-coating systems.

Sodium nitrite and sodium benzoate have been used to inhibit flash rusting of aqueous based primer paints but, because of related toxicity problems and problems of emulsion stability at the high ionic concentrations used, industry is moving away from sodium nitrite and sodium benzoate.

In aqueous surface-coating compositions treated according to the invention the corrosion inhibitor composition of the present invention may be used singly, or in admixture with other additives e.g. known corrosion inhibitors, biocides, emulsifiers and/or pigments.

The further known corrosion inhibitors which may be used are e.g. those of classes a), b), c) and d) hereinbefore defined.

Examples of biocides which may be used in these aqueous systems, in addition to the corrosion inhibitor composition of the present invention, include the following:

Phenols and alkyl- and halogenated phenols, for example pentachlorophenol, o-phenyl phenol, o-phenoxyphenol and chlorinated o-phenoxyphenol, and salicylanilides, diamines, triazines and organometallic compounds such as organomercury compounds and organotin compounds.

Examples of pigments which may be used in these aqueous systems, in addition to the corrosion inhibitor composition of the present invention, include titanium dioxide, zinc chromate, iron oxide and organic pigments such as the phthalocyanines.

The following Examples further illustrate the present invention.

#### Examples 1 and 2

45

A) A corrosion inhibitor composition is formed by mixing 30 parts by weight of 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine and 20 parts by weight of anthranilic acid.

50 B) The corrosion-inhibiting performance of this composition A) is then evaluated in the DIN 51 360 test ("Filter Chip Test"). The composition A) is dissolved in DIN 51 360 water, with triethanolamine and/or borax added, to adjust the resulting solution to a pH of 8.0 or 8.5. The concentration of the corrosion inhibitor A) in the solution is 1.0% or 1.5% by weight, respectively.

Staining by cast iron "chips", that lie on a filter paper and which are wetted by a small volume of the test solution, is evaluated according to the following rating scale:

55

0	no staining
1	traces of staining
2	slight staining
3	moderate staining
4	heavy staining

The results obtained, as well as the corresponding results obtained with each of 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine or anthranilic acid, respectively used alone, are set out in the following Tables 1 and 2:

Table 1

Example	Formulation	Concentration % by weight	Rating at pH 8.5
-	2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine	1.0	2
-	anthranilic acid	1.0	3
1	Product of Example 1(A)	1.0	0

Table 2

Example	Formulation	Concentration % by weight	Rating at pH 8.0
-	2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine	1.5	3
-	anthranilic acid	1.5	2
2	Product of Example 1(A)	1.5	0

Example 3

A) A corrosion inhibitor composition is made up by mixing 10 parts by weight of p-toluene sulphonamido-caproic acid and 10 parts by weight of anthranilic acid.

B) Using the procedure described in Example 1(B), at pH 8.5, the following results are obtained.

Table 3

Example	Formulation	Concentration % by weight	Rating
-	p-toluene sulphonamido-caproic acid	0.9	3
-	anthranilic acid	0.9	3
3	Product of Example 2(B)	0.9	0

Example 4

A) A corrosion inhibitor composition comprising 10 parts by weight of Alox 232 (a commercially - available mixture of C<sub>11</sub>/C<sub>12</sub> dicarboxylic acids) and 10 parts by weight of anthranilic acid is prepared.

B) Using the procedure described in Example 1(B), at pH 8.5, the following results:



Table 4

Example	Formulation	Concentration % by weight	Rating
-	Alox 232	1.2	3
-	anthranilic acid	1.2	2
4	Product of Example 3(A)	1.2	0

## Example 5

A) A corrosion inhibitor composition is prepared comprising 30 parts by weight of 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine and 10 parts by weight of N'-(2-carboxybenzyl)-2-aminobenzoic acid.  
 B) Using the procedure described in Example 1(B), at pH 9.0, the following results are obtained:

Table 5

Example	Formulation	Concentration % by weight	Rating
-	2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine	0.6	4
-	N'-(2-carboxybenzyl)-2-aminobenzoic acid	0.6	1
5	Product of Example 4(A)	0.6	0

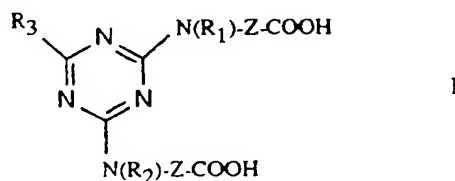
The results in Tables 1, 2, 3, 4 and 5 demonstrate the striking improvement in corrosion inhibitor performance of the compositions of the invention, in alkaline pH ranges.

## Claims

1. A corrosion inhibiting composition comprising:

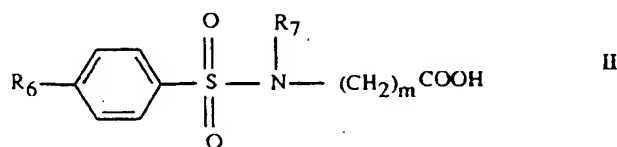
A) 40-90% by weight of a carboxylic acid corrosion inhibitor, or a water-soluble salt thereof, comprising one or more of:

A1) a triazine-carboxylic acid of formula I:



in which Z is a C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> alkylene group, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, independently, are, hydrogen or methyl, and R<sub>3</sub> is a group -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> in which R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl or -Z-COOH in which Z has its previous significance, and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, or a water-soluble salt thereof;

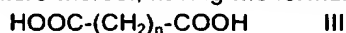
A2) a sulphonamidocarboxylic acid of formula II:



in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, independently, are hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, and m is an integer ranging from 1

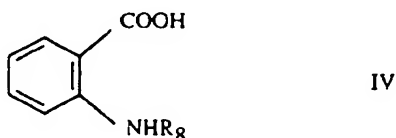
to 10 or a water-soluble salt thereof; and

A3) a dicarboxylic acid, or mixture thereof, having the formula III:

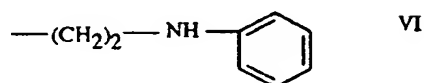
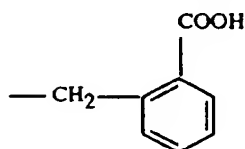


in which n is an integer ranging from 4 to 12, or a water-soluble salt thereof;

B) 10-60% by weight of one or more aminobenzoic acids having the formula IV:

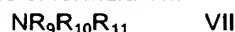


in which R<sub>8</sub> is hydrogen or a group of formula V or VI:

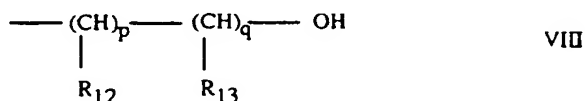


or one or more water-soluble salts thereof;

C) 0-10% by weight of an alkanolamine of formula VII:



in which R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub>, independently, are hydrogen, a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl group which is optionally interrupted by an oxygen atom, or R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> are a group of formula VIII:



where R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub>, independently, are hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl and p and q, independently, are 0 or an integer ranging from 1 to 10, provided that p and q are not simultaneously 0 and provided that at least one of R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> is a group of formula VIII; and

D) 0-10% by weight of an alkali metal borate; the percentages by weight being based on the total weight of the corrosion inhibitor composition.

2. A composition according to claim 1, in which

A1) is of formula I where R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are independently hydrogen or methyl, R<sub>3</sub> is -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> where R<sub>4</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl or -Z-COOH, R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl and Z is C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkylene, or a water-soluble salt thereof;

A2) is of formula II where R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are independently hydrogen or methyl, or a water-soluble salt thereof; and

A3) is an acid of formula III where n is 11 or 12, a mixture of an acid of formula III where n is 11 with an acid of formula III where n is 12, or a water-soluble salt thereof.

3. A composition according to claim 1, in which A1) is 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine or a water-soluble salt thereof;

A2) is p-toluenesulphonamidocaproic acid or a water-soluble salt thereof; and

A3) is a mixture of an acid of formula III where n is 11 with an acid of formula III where n is 12, or a water-soluble salt thereof.

4. A composition according to any of claims 1 to 3, in which A) is A1).

5. A composition according to any of claims 1 to 3, in which A) is A2).

6. A composition according to any of claims 1 to 3, in which A) is A3).

7. A composition according to any of claims 1 to 6, in which B) is anthranilic acid, N-(2-carboxybenzyl)-2'ami-

nobenzoic acid, or a water-soluble salt thereof.

8. A composition according to any of claims 1 to 7, in which the alkanolamine C) is present and is triethanolamine.
- 5 9. A composition according to any of claims 1 to 8, in which the borate D) is present and is sodium borate or potassium borate.
- 10 10. A method of inhibiting corrosion of a ferrous metal in contact with an aqueous system, comprising incorporating into the aqueous system an effective, corrosion inhibiting amount of a composition according to any of claims 1 to 9.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 93 30 0175

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 511 163 (CIBA-GEIGY AG) 28 October 1992 * claims 1,5,10,11 *	1-4,6,7, 10	C23F11/10 C23F11/08
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 108 (C-165)(1253) 13 May 1983 & JP-A-58 031 086 ( OTSUKA KAGAKU YAKUHI ) 23 February 1983 * abstract *	1,6,7	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 77 (C-218)(1514) 10 April 1984 & JP-A-59 001 686 ( KAWASAKI SEITETSU ) 7 January 1984 * abstract *	1,6,7	
A	GB-A-2 194 782 (CIBA-GEIGY) * page 3, line 4-31; claims 1,10 *	8,9	
A	GB-A-2 004 911 (HOECHST AG)		
A	GB-A-2 204 864 (CIBA-GEIGY AG)		
A	EP-A-0 116 348 (HOECHST AG)		
A,D	EP-A-0 046 139 (CIBA-GEIGY AG)		
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 14 APRIL 1993	Examiner TORFS F.M.
<p><b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b></p> <p>X : particularly relevant if taken alone  Y : particularly relevant if combined with another document of the same category  A : technological background  O : non-written disclosure  P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention  E : earlier patent document, but published on, or after the filing date  D : document cited in the application  I : document cited for other reasons  &amp; : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 150 (01.92) (P0401)

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 046 139**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81810317.8

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 F 11/14

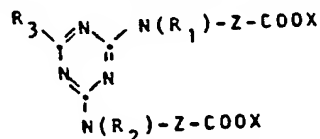
(22) Anmeldetag: 07.08.81

(30) Priorität: 13.08.80 GB 8026311

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.02.82 Patentblatt 82/7(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)(72) Erfinder: Clark, David Ronald, Dr.  
16 Ennerdale Drive  
Sale Cheshire(GB)

(54) Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme.

(57) Triazin-di- und tricarbonsäuren der Formel



worin Z eine unverzweigte oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylengruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylengruppe oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylengruppe ist, X Wasserstoff, Alkali, Erdalkali, NH<sub>4</sub> oder einen primären, sekundären oder tertiären C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Ammoniumrest bedeutet, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -Z-COOX bedeuten oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit Z einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring bilden, R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OR<sub>6</sub> oder -SR<sub>6</sub> bedeutet, worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Hydroalkyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder -Z-COOX bedeuten und R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl bedeutet, sind angezeichnete Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme in Kontakt mit Eisen. Solche Systeme können z.B. Wasserkreisläufe, wässrige Maschinenflüssigkeiten oder andere wässrige funktionelle Flüssigkeiten sein.

EP 0 046 139 A1

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

3-13009/+

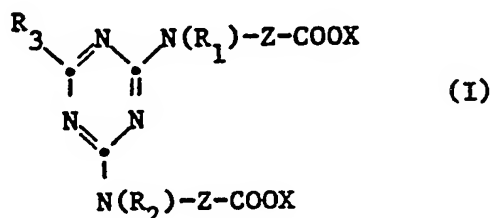
Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Methode zur Inhibierung der Korrosion von Eisen oder eisenhaltigen Metallen in Kontakt mit wässrigen Systemen durch Zusatz von bestimmten Triazincarbonsäuren oder deren wasserlöslichen Salzen als Korrosionsinhibitor sowie die so erhaltenen antikorrosiven wässrigen Systeme.

In neuerer Zeit ist viel technischer Aufwand geleistet worden um die Probleme zu lösen, die mit der Korrosion von Metallen in Kontakt mit Wasserkreisläufen entstehen. Verschiedene korrosionsinhibierende Gemische wurden vorgeschlagen, beispielsweise die in der Brit.PS 1,374,270 beschriebenen Gemische von Polymaleinsäuren mit Zinksalzen oder die in der US-PS 3,133,028 beschriebenen Gemische von Thiocyanaten oder Thioharnstoffen mit Chromaten. Diese bekannten Gemische haben gewisse Nachteile. So belasten z.B. Schwermetalle wie Chrom oder Zink die Abwässer auf Grund ihrer Toxizität und auf Grund der verschärften Umweltschutzbestimmungen hat man nach Alternativen gesucht. Andere, schwermetallfreie Korrosionsinhibitoren sind z.B. die in der Brit. PS 1,092,044 beschriebenen synergistischen Gemische von Amino-phosphonsäuren mit Nitriten. Diese haben den Nachteil, dass im Laufe des Gebrauches das Nitrit zu Nitrat oxydiert wird wodurch die Wirkung nachlässt und Algenwachstum gefördert wird. Ausserdem kann Nitrit mit Aminen unter Bildung toxischer N-Nitrosoverbindungen reagieren.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Triazincarbonsäuren und ihre wasserlöslichen Salze ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen sind wie z.B. in Wasserkreisläufen, in wässrigen Maschinenflüssigkeiten, Gefrierschutzflüssigkeiten, hydraulischen Flüssigkeiten oder wässrigen Anstrichmitteln.

Gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet man als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I,



worin Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 1-12, vorzugsweise 1-5, C-Atomen, Alkenylen mit 2 oder 3 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5-12 C-Atomen oder Arylen mit 6-10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylen oder Naphthylen, ist, wobei die aliphatischen oder cycloaliphatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen OH, SH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkyl substituiert sein können oder durch ein oder mehrere O- oder S-Atome oder durch  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$  oder -N(R')- unterbrochen

sein können, worin R' H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Carboxyalkyl ist, und wobei die aromatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, SH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H substituiert sein können,

X Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetall, NH<sub>4</sub> oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Ammoniumgruppe mit 1-12 C-Atomen, die durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, bedeutet,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Gruppe -Z-COOX bedeuten oder zusammen mit Z einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, wie z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Piperazinring,

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OR<sub>6</sub> oder -SR<sub>6</sub> ist, wobei R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Hydroxyalkyl, Cyclohexyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl mit 6-10 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, welches durch eine oder mehrere der Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, SH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H substituiert sein kann, oder eine Gruppe -Z-COOX be-

- 3 -

deuten, der  $R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-7 gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, der durch andere Heteroatome unterbrochen sein kann, beispielsweise einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bilden, und wobei  $R_6$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl, ist.

Z ist bevorzugt Alkylen mit 1-11 C-Atomen, wie z.B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,10-Decylen oder 1-11-Undecylen. Besonders bevorzugt ist Z Alkylen mit 1-5 C-Atomen.

Wenn X ein Alkalimetall ist, so kann das Na, K oder Li sein.

Wenn X ein Erdalkalimetall ist, so kann das z.B. Ca oder Mg sein.

Beispiele für X als Ammoniumgruppe sind die protonierten Reste von Methylamin, Isopropylamin, Dodecylamin, Dibutylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Dipropanolamin oder Triethanolamin. Vorzugsweise ist X Wasserstoff, Alkalimetall oder Mono-, Di- oder Triethanolammonium.

$R_1$  und  $R_2$  sind bevorzugt H oder  $CH_3$ .

$R_3$  ist bevorzugt eine Gruppe  $-NR_4R_5$ , worin  $R_4$   $-Z-COOX$  oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl und  $R_5$  H oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl sind. Besonders bevorzugt ist  $R_3$  eine Gruppe  $-NR_4R_5$ , worin  $R_4$   $-Z-COOX$  oder  $C_1-C_8$ -Alkyl und  $R_5$  H,  $CH_3$  oder  $C_2H_5$  sind.

Beispiele für spezifische Verbindungen der Formel I sind die folgenden:

2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin



2,4,6-Tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(11'-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2''-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-anilino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2''-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2''-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-methoxy-1,3,5-triazin

2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylthio-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octyloxy-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-dodecylthio-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-phenoxy-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethoxy-1,3,5-triazin  
sowie die wasserlöslichen Salze dieser Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I sind nicht neu. Solche Verbindungen und ihre Herstellung sind beispielsweise beschrieben in Zhurnal Analiticheskoi Khimii 15, 419-423 (1960), in der DE-OS 1,935,010, in der DE-OS 2,819,796, in der US-PS 3,697,520 und in J.Prakt.Chemie 23, 173-85 (1963). In keiner dieser Literaturstellen wird jedoch die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Korrosionsinhibitoren für Eisen in wässrigen Systemen beschrieben oder nahegelegt.

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das wässrige System verwendet.

Wie bereits vorhin erwähnt kann es sich bei den wässrigen Systemen um Wasserkreisläufe handeln, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, es kann sich um wässrige Maschinenflüssigkeiten handeln, wie sie beispielsweise als Kühlflüssigkeiten beim Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen verwendet werden, es kann sich um Gefrierschutzmittel oder hydraulische Flüssigkeiten auf Glykol-Wasser-Basis handeln und es kann sich um wässrige Anstrichstoffe handeln, wie z.B. Dispersionsfarben oder wässrige Pulverlacke.

Die Verbindungen der Formel I können in den wässrigen Systemen als alleiniger Zusatz verwendet werden oder in Kombination mit anderen Zusätzen. Beispiele für solche Co-Additive in Wasserkreisläufen sind bekannte Korrosionsinhibitoren wie Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren oder Phosphinocarbonsäuren, N-Acylsarkosine, Imidazoline,

- 6 -

Triethanolamin, Fettamine oder Polycarbonsäuren. Diese können Kupfer-Passivatoren sein wie z.B. wasserlösliche Benztriazole, Methylen-bis-benztriazole oder 2-Mercaptobenzthiazole. Diese können Dispersionsmittel und Trägerstoffe sein wie z.B. Poly(meth)acrylsäure und seine Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und dessen Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren oder Alkaliphosphate.

Weitere Co-Additive können Fällungsmittel sein wie z.B. Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, Sauerstoffabfänger wie z.B. Alkalisulfate oder Hydrazin, Komplexierungsmittel wie z.B. Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamin-tetraessigsäure und deren Salze, oder schaumverhütende Mittel wie z.B. Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte solcher Amide, sowie Fettalkohole und deren Ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

Wässrige Systeme, die als Maschinenflüssigkeiten verwendet werden, können ein wasserverdünnbares Schneid- oder Schleiföl sein, wie beispielsweise

a) wässrige Konzentrate eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren mit oder ohne einem Antiverschleisszusatz, die dann in einer Verdünnung von 1:50 bis 1:100 als Schleif-flüssigkeit verwendet werden können,

b) Polyglykole, die Biocide, Korrosionsinhibitoren und Antiverschleissmittel enthalten und die als Schneidflüssigkeit in einer Verdünnung von 1:20 bis 1:40 und als Schleif-flüssigkeit in einer Verdünnung von 1:60 bis 1:80 verwendet werden können,

Analyse ( $C_{21}H_{36}N_6O_6$ ) ber.: C 53,85% H 7,69% N 17,95%.  
gef.: C 54,07% H 7,68% N 17,26%.

Analog dazu wurden die in Tabelle I angeführten Verbindungen der Beispiele 2-7 hergestellt.

Beispiel 8: Herstellung von 2-n-Octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin

18,5 Teile Cyanursäurechlorid werden mit 200 Teilen Aceton behandelt und die opake Lösung in 300 Teile Eiswasser eingerührt. Zu dieser Suspension von frisch gefälltem Cyanurchlorid tropft man bei 0 bis 5° 28 Teile n-Octylamin innerhalb einer Stunde zu und hält dabei durch Zugabe von 25%iger NaOH den pH-Wert auf 5-6.

Dann gibt man eine Lösung von 42,4 Teilen Natriumsalz des  $\beta$ -Alanin in 60 Teilen Wasser zu und lässt die Reaktionsmischung durch 2-stündiges Rühren auf Raumtemperatur kommen.

Dann erwärmt man langsam auf 95° unter ständigem Abdestillieren des Aceton und hält dabei den pH-Wert durch Zugabe von weiterer Natronlauge auf 10-11. Die Reaktion wird schliesslich nach 6 Std. Erwärmen auf 95-100° bei pH 10-11 vervollständigt.

Nach Auskühlen auf 30° wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 4-4,5 angesäuert wobei ein weisser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 26,4 Teile 2-n-Octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin, entsprechend einer Ausbeute von 69%. Nach Umkristallisation aus Wasser schmilzt die Substanz bei 138-140°.

Analyse ( $C_{11}H_{50}N_6O_4$ ) ber.: C 53,40% H 7,85% N 21,99%  
gef.: C 52,91% H 7,97% N 21,65%.

In analoger Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Beispiele 9-15 hergestellt.

$$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} \end{array}$$

BNSDOCID: <EP\_\_0046139A1\_I==>

Tabelle I - Fortsetzung

Beispiel	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	Ausbeute (Z) (Z)	Fp. (°C)	Analyse (Z)				
									C	H	N
10	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	5	69	119-21	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	ber. gef.	59.23 59.06	9.01 8.97	18.03 18.05
11	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2	73	229-31	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	ber. gef.	44.30 43.63	6.04 6.01	28.18 27.66
12	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2	73	208.10	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	ber. gef.	47.85 46.85	6.75 6.84	25.77 24.25
13	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3	63	192-4	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	ber. gef.	47.85 46.72	6.75 7.09	25.77 25.39
14	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5	79	150-2	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	ber. gef.	53.40 52.19	7.85 8.08	21.99 21.00
15	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	66	149-51	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	ber. gef.	55.61 54.61	8.29 7.70	20.49 19.84

Beispiele 16-30: Korrosionsschutzwirkung in belüftetem Wasser

Die korrosionsinhibierende Wirksamkeit der Verbindungen der Beispiele 1-15 wird in einem Test in Flaschen mit belüftetem Wasser gezeigt, wobei folgende Arten von Wasser verwendet werden:

- A) künstlich korrosiv gemachtes Wasser von pH 7,5 und einer Härte von 30 ppm  $\text{CaCO}_3$ ,
- B) angesäuertes Wasser von pH 6,5 und Härte von 200 ppm  $\text{CaCO}_3$ ,
- C) mittels basischem Ionenaustauscher behandeltes Wasser von pH 7,5 und Härte 0.

Bleche aus kohlenstoffarmem Stahl von 5 x 2,5 x 0,1 cm werden mit Bimsstein geschleut, für 1 Minute in verdünnte Salzsäure getaucht, mit Wasser gespült, getrocknet und gewogen.

Die einzelnen Korrosionsinhibitoren werden als Natriumsalz in den verschiedenen Wasserproben gelöst, wobei eine Konzentration von 100 ppm eingestellt wird. In jede dieser Lösungen, die in Flaschen gefüllt werden, wird ein Stahlblech gelegt und die Flaschen werden auf 40°C thermostatisiert. Durch die Testlösungen wird Luft durchgeleitet in einer Menge von 500 ml/Minute. Das mit dem Luftstrom verdunstende Wasser wird ständig durch destilliertes Wasser ersetzt, so dass das Volumen gleich bleibt.

Nach 48 Std. wird das Stahlblech aus der Lösung genommen, mit Bimsstein geschleut, für 1 Minute in verdünnte Salzsäure, die 1% Hexamethylentetramin enthält, getaucht, dann mit Wasser gespült, getrocknet und durch Rückwägung der Gewichtsverlust der Bleche bestimmt. In jeder Testserie läuft eine Blindprobe ohne Korrosionsinhibitor mit. Der "Korrosionsgrad" ist der Gewichtsverlust in mg pro  $\text{dm}^2$  der Probenoberfläche pro Tag.

Anschaulicher ist die Angabe des "prozentuellen Korrosionsschutzes" (% KS), der sich wie folgt berechnet:

darauf geachtet wird, dass sie sich weder gegenseitig noch mit Metallschrauben der Halterung berühren. Das Rohr des Wärmeaustauschers wird so wie die Stahlblech-Probe vorbehandelt und gewogen.

Dann wird die Vorrichtung zusammengebaut und durch Zirkulation von Salzsäure (1:1 verdünnt) gründlich gereinigt. Dann spült man mit frischem Leitungswasser etwa eine halbe Stunde und entleert die Vorrichtung. In einen der Behälter füllt man nun den Korrosionsinhibitor und füllt die Apparatur mit 22 l eines standardisierten Korrosionstest-Wassers.

Durch Einschalten der Pumpe und der Heizung wird der Kreislauf in Gang gebracht. Die Inhibitor-Konzentration und die Wassermenge in der Vorrichtung wird täglich kontrolliert. Nach 3 Tagen und nach weiteren 10 Tagen wird das Wärmeaustauschrohr ausgebaut und werden die Probenbleche entnommen, wie bei der Vorbehandlung gereinigt und zurückgewogen. In den ersten 3 Tagen des Tests werden 100 ppm Korrosionsinhibitor verwendet, im anschließenden 10-Tage-Test nur 25 ppm.

Tabelle III gibt die nach 13 Tagen erhaltenen Korrosionsgrade an, die sich aus dem gewogenen Gewichtsverlust ableiten.



Tabelle III

Beispiel	Verwendeter Korrosionsinhibitor	Verwendetes Wasser	Korrosionsgrad in mg/dm <sup>2</sup> /Tag				
			Stahl	Al	Cu	Messing	Austauscher- rohr
31	- KI-1 *)	Manchester Wasser, pH 7,0 " "	140.1 2.5	5.8 2.7	3.7 0.9	4.8 2.0	420.6 39.8
32	- KI-1 *)	Über basischen Ionenaustauscher gereinigtes Wasser, pH 8.0 " "	139.9 6.4	0.0 4.0	1.0 0.9	1.8 0.5	485.3 11.2
33	- KI-1 *)	Macclesfield Wasser, pH 6.5 " "	67.8 19.9	8.2 0.0	0.6 1.1	0.5 0.9	215.4 38.5

KI -1 = Natriumsalz der Verbindung des Beispiels 1.

Beispiele 34-38: Korrosionsschutz in wässrigen Schneidölen

Die Korrosionsinhibierung von wässrigen Schneidölen gemäss vorliegender Erfindung wird nach der im folgenden geschilderten Methode getestet, die eine Modifikation der Testmethode 287 des Institute of Petroleum darstellt.

Eine 1%ige Lösung des Korrosionsinhibitors wird mit Triethanolamin auf einen pH von 9 neutralisiert. Diese Lösung wird weiter auf das 2-, 4-, 8- und 16-fache Volumen verdünnt. Die Konzentration dieser Teillösungen an Inhibitor, berechnet auf die freie Triazincarbon-säure, beträgt also 0,5%, 0,25%, 0,12% und 0,06%.

Gusseisenspäne auf Filterpapier werden mit diesen Testlösungen übergossen und gemäss IP-Testmethode 287 die Anrostung des Papiers nach 2 Stunden visuell beurteilt. Dabei bedeuten:

- O - keine Rostflecken
- T -  $\leq$  5 kleine Flecken
- M -  $\leq$  10% der Fläche rostig
- S -  $>$  10% der Fläche rostig.

Die Tests wurden A) mit normalem (hartem) Wasser und B) mit entionisiertem Wasser gemacht. Ausserdem wurde die Empfindlichkeit gegen hartes Wasser getestet. Hierbei bedeutet O keine Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

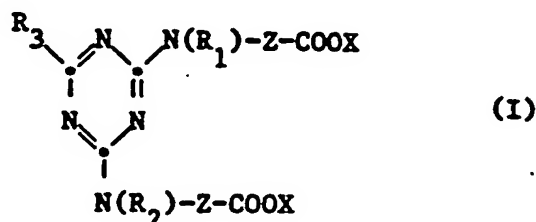
Tabelle IV

Beispiel	Verwendeter Inhibitor (Verbindung des Beispiels Nr. und Konzentration *)	Anrostung in		Härteempfindlichkeit
		A	B	
34	1 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 T-M	0 0 T-M -	0
35	5 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 T	0 0 0 -	0
36	11 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 S	0 S - -	0
37	14 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 0	0 O-T S -	0
38	15 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 T T	0 0 M -	0

\*) berechnet auf freie Triazincarbonsäure

Patentansprüche:

## 1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



worin Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 1-11 C-Atomen, eine Alkenylengruppe mit 2 oder 3 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5-12 C-Atomen oder eine Arylengruppe mit 6-10 C-Atomen ist, wobei die aliphatischen oder cycloaliphatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen OH, SH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkyl substituiert oder durch ein oder mehrere O-Atome, S-Atome, oder durch die Gruppen  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$  oder -NR'- unterbrochen sein können, wobei R'

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkyl bedeutet, und worin die aromatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, SH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H substituiert sein können,

X Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetall, NH<sub>4</sub> oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Ammoniumgruppe mit 1-12 C-Atomen, die durch OH-Gruppen substituiert sein kann, bedeutet,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Gruppe -Z-COOX bedeuten oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit Z einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OR<sub>6</sub> oder -SR<sub>6</sub> ist, worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxyalkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere der Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, SH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl der eine Gruppe -Z-COOX bedeuten oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

der durch ander Heteroatome unterbrochen sein kann, und worin  $R_6$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl bedeutet, als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I verwendet wird, worin Z eine  $C_1-C_{11}$ -Alkylengruppe ist, X Wasserstoff, ein Alkalimetall, Mono-, Di- oder Triethanolammonium ist,  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Methyl sind und  $R_3$  eine Gruppe  $-NR_4R_5$  ist, worin  $R_4$   $-Z-COOX$  oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl und  $R_5$  Wasserstoff oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl sind.

3. Verwendung gemäss Anspruch 2, worin Z eine  $C_1-C_5$ -Alkylengruppe,  $R_4$   $-Z-COOX$  oder  $C_1-C_8$ -Alkyl und  $R_5$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

4. Wässriges System, enthaltend als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1.

5. Wässriges System gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,001 bis 5 Gew.-% des Korrosionsinhibitors enthält, bezogen auf das Gewicht des wässrigen Systems.

6. Wässriges System gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ein Wasserkreislauf, eine wässrige Maschinenflüssigkeit, ein wässrig-glykolisches Gefrierschutzmittel, eine wässrig-glykolische Hydraulik-Flüssigkeit oder ein wässriges Anstrichmittel ist.

7. Wässriges System gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ausser dem Korrosionsinhibitor der Formel I noch andere Zusätze enthält.

8. Wässriges System gemäss Anspruch 7, das ausser dem Korrosionsinhibitor der Formel I noch einen anderen Korrosionsinhibitor enthält.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0046139

Nummer der Anmeldung

EP 81 81 0315

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 165 515</u> (G.F. D'ALELIO)		C 23 F 11/14
A	<u>US - A - 3 236 846</u> (E. KNUSLI)		
A	<u>US - A - 2 485 309</u> (L.G. NUNN)		
DA	<u>FR - A - 2 390 440</u> (CIBA-GEIGY) & DE - A - 2 819 796  -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 23 F 11/14 11/10 C 07 D 251/70
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19-11-1981	TORFS	

EPA form 1503.1 06.78

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Publication number:

**0 564 721 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**(21) Application number: **92303005.0**(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09K 5/00, C23F 11/12,  
C23F 11/14**(22) Date of filing: **06.04.92**(43) Date of publication of application:  
**13.10.93 Bulletin 93/41**(84) Designated Contracting States:  
**BE DE ES FR GB IT NL PT SE**(71) Applicant: **TEXACO SERVICES (EUROPE) Ltd.**  
**John Kennedylaan 31**  
**B-9042 Ghent(BE)**(72) Inventor: **Maes, Jean-Pierre**  
**Burg. De Guchteneerelaan 36**  
**B-9820 Merelbeke(BE)**  
Inventor: **Van Neste, Walter Antoon**  
**Koerspleinstraat 63**  
**B-9040 St. Amandsberg(BE)**(74) Representative: **Green, Mark Charles**  
**Urquhart-Dykes & Lord,**  
**91 Wimpole Street**  
**London W1M 8AH (GB)**(54) **Corrosion-inhibited antifreeze formulations.**

(57) An antifreeze concentrate comprising a water soluble liquid alcohol freezing point depressant and a corrosion inhibitor consisting of carboxylic acids or their salts and a triazole compound, wherein the concentrate contains 1) a C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium or amine salt thereof, 2) a hydrocarbyl triazole, and 3) imidazole.

**EP 0 564 721 A1**

This invention relates to a metal corrosion inhibitor for use in aqueous solutions, and to antifreeze/coolant compositions containing such a corrosion inhibitor. More particularly, this invention relates to a corrosion inhibitor comprising a combination of monobasic acids or the alkali metal, ammonium, or amine salts of said acids and a hydrocarbyl triazole together with imidazole, and to antifreeze/coolant compositions containing the same.

Automobile engine cooling systems contain a variety of metals, including copper, solder, brass, steel, cast iron, aluminum, magnesium, and their alloys. The possibility of corrosive attack on such metals is high, due to the presence of various ions as well as the high temperatures, pressures, and flow rates found in such cooling systems. The presence of corrosion products within the cooling system can interfere with heat transfer from the engine combustion chambers, which may subsequently cause engine overheating and engine component failure due to excess metal temperatures. See generally Fay, R. H., "Antifreezes and Deicing Fluids," in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1978 ed.), vol. 3, pp. 79 - 95. It would therefore be generally advantageous if the formation of corrosion products within automobile cooling systems could be controlled or eliminated. It is one object of the instant invention to provide a corrosion inhibitor useful in the prevention and control of corrosion in automobile engine cooling systems containing various metals.

The trend towards improved fuel economy for automobiles has led to the increased use of aluminum and in some cases magnesium for engine and cooling system components. However, it has been found that pitting and crevice corrosion are particularly prevalent in aluminum-containing cooling systems. Many conventional corrosion inhibitor additives used in automobile cooling systems do not provide adequate protection against the pitting and crevice corrosion phenomena found with various aluminum and magnesium alloys. It would therefore be particularly advantageous if the pitting and crevice corrosion phenomena found in automobile cooling systems containing aluminum or magnesium alloys could be controlled or eliminated. It is another object of the instant invention to provide a corrosion inhibitor for use in automobile cooling systems which prevents or controls pitting and crevice corrosion of aluminum and magnesium metal surfaces.

Corrosion inhibitors employed in automobile antifreeze/coolant formulations are gradually depleted by use and the build-up of corrosion products in the cooling system. It would thus be advantageous if the build-up of corrosion products within the system and subsequent corrosion inhibitor depletion or degradation could be controlled or eliminated. It is a further object of the instant invention to provide a corrosion inhibitor which is less prone to depletion or degradation than traditional corrosion inhibitors used in antifreeze/coolant formulations.

It is well known that various monobasic acids as well as the salts of such acids are individually effective as corrosion inhibitors when employed in antifreeze/coolant formulations. For example, the use of sodium salts of various monobasic acids as mild steel corrosion inhibitors in aqueous solutions is disclosed in Hersch, P., et al., "An Experimental Survey Of Rust Preventives In Water - II. The Screening Of Organic Inhibitors," Journal of Applied Chemistry, vol. 11 (July, 1961), pp. 254-55. The use of a mixture of sodium sebacate (the sodium salt of sebacic acid) and benzotriazole as a useful corrosion inhibitor in engine coolants is disclosed in G. Butler & A.D. Mercer, "Inhibitor Formulations for Engine Coolants," British Corrosion Journal, vol. 12., no. 3 (1977), pp. 171-74.

Several U.S. and foreign patent references disclose the use of various monobasic acids, or the salts of such acids, as corrosion inhibitors for use in antifreeze/coolant compositions:

US-A-4,342,596 discloses a corrosion inhibiting composition for metals comprising 5-20 parts of a C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> aliphatic monobasic acid, 0.5-4 parts of a lubricant, 0.5-4.0 parts of an amino alkylalkanolamine, 10-35 parts of an aromatic mono- or polycarboxylic acid, and an amine used to form a water-soluble salt with the aromatic acid;

US-A-3,573,225 discloses a corrosion inhibitor containing 50-100 parts of a salt of a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> saturated carboxylic acid, 20-200 parts of an alkali metal benzoate, and 1-50 parts of an alkanolamide selected from the reaction products of ethanolamines and a saturated C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> fatty acid;

GB-A-2,122,598 discloses a metal corrosion inhibitor which comprises at least one C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aliphatic carboxylic acid, at least one C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> polyhydroxycarboxylic acid, and at least one aromatic monocarboxylic acid, in which each of the acids is present as a salt;

US-A-4,759,864 discloses a corrosion-inhibited antifreeze concentrate formulation containing no phosphate, amine or nitrite consisting essentially of liquid alcohol freezing point depressant, a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aliphatic monobasic acid, an alkali metal borate and a hydrocarbyl triazole.

US-A-4,647,392 discloses a corrosion inhibitor for use in antifreeze systems comprising the combination of a C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> aliphatic monobasic acid, a C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> hydrocarbyl dibasic acid and a hydrocarbyl triazole.



EP-A-0251480 discloses a corrosion inhibitor for use in antifreeze systems comprising the combination of a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> aliphatic monobasic acid, an alkylbenzoic acid, and a hydrocarbyl triazole.

The present invention is directed to a novel corrosion inhibitor composition for use in aqueous systems, an antifreeze/coolant concentrate containing the inhibitor composition and aqueous antifreeze/coolant compositions containing the inhibitor composition. It has been found that the components of the corrosion inhibitor composition have an improved corrosion inhibiting effect when used in antifreeze/coolant compositions.

The antifreeze concentrate comprises a water soluble liquid alcohol freezing point depressant and a corrosion inhibitor consisting of carboxylic acids or their salts and a triazole compound, wherein the concentrate contains 1) from 0.1 to 15 weight percent, calculated as the free acid, of a C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium or amine salt thereof, 2) from 0.1 to 0.5 weight percent of a hydrocarbyl triazole, and 3) from 0.05 to 5 weight percent imidazole, said weight percentages being based on the amount of liquid alcohol present.

There is also provided a method of treating aqueous fluids containing a water soluble liquid alcohol freezing point depressant to reduce the corrosion of metals in contact with the fluid by the addition of carboxylic acids or their salts and a triazole compound as corrosion inhibitors, characterised in that 1) from 0.1 to 15 weight percent, calculated as the free acid, of a C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium or amine salt thereof, 2) from 0.1 to 0.5 weight percent of a hydrocarbyl triazole, and 3) from 0.05 to 5 weight percent imidazole are incorporated into the fluid, said weight percentages being based on the amount of the liquid alcohol present.

The novel corrosion inhibitor of the instant invention comprises the combination of an aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium, or amine salt of said acid, a hydrocarbyl triazole and imidazole for use as a corrosion inhibitor in aqueous systems, particularly in automobile antifreeze/coolant compositions.

The aliphatic monobasic acid component of the above-described corrosion inhibitor may be any C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium, or amine salt of said acid, preferably at least one C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium, or amine salt of said acid. This would include one or more of the following acids or isomers thereof: heptanoic, octanoic, nonanoic, decanoic, undecanoic and dodecanoic, and mixtures thereof. Octanoic acid and 2-ethyl hexanoic acid are particularly preferred. Any alkali metal, ammonium, or amine can be used to form the monobasic acid salt; however, alkali metals are preferred. Sodium and potassium are the preferred alkali metals for use in forming the monobasic acid salt.

The hydrocarbyl triazole component of the above-described corrosion inhibitor is preferably an aromatic triazole or an alkyl-substituted aromatic triazole; for example, benzotriazole or tolyltriazole. The most preferred triazole for use is tolyltriazole. The hydrocarbyl triazole is employed at concentrations of about 0.1-0.5 wt. %, preferably about 0.1-0.3 wt.%. Hydrocarbyl triazoles are useful in improving the corrosion protection of copper and copper alloys.

Imidazole may be added at levels of from 0.05 to 5 weight percent, preferably from 0.1 to 1 weight percent, the weight percent being based on the amount of liquid alcohol present. Alkyl- or aryl-substituted imidazoles may also be used.

The above-described corrosion inhibitor mixture will most typically be employed in antifreeze formulations as coolants for internal combustion engines. Other applications may include hydraulic fluids, aqueous cutting oils, paints, soluble oils, metal cutting fluids, aircraft deicers, and greases. In these applications, the monobasic acid salts may be formed with metal hydroxides including sodium, potassium, lithium, barium, calcium, and magnesium.

The antifreeze formulations most commonly used include mixtures of water and water soluble liquid alcohol freezing point depressants such as glycol and glycol ethers. The glycol ethers which can be employed as major components in the present composition include glycols such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, and dipropylene glycol, and glycol monoethers such as the methyl, ethyl, propyl and butyl ethers of ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, and dipropylene glycol. Ethylene glycol is particularly preferred as the major antifreeze formulation component.

In one preferred embodiment of the instant invention, the above-described corrosion inhibitor is employed in admixture with an aqueous antifreeze/coolant solution comprising 10% to 90% by weight of water, preferably 25% to 50% by weight, a water soluble liquid alcohol freezing point depressant, preferably ethylene glycol.

It has been found that excellent pH control and buffer capacity near neutral pH is provided when using combinations of partly neutralised aliphatic acid corrosion inhibitors and imidazole. Reserve alkalinity, reserve acidity and pH are easily controlled by either modifying the amount of neutralisation of the acids

and/or the imidazole content. The addition of imidazole assists in the pH control. Alkali metal hydroxides may be added to adjust the pH of the composition to the desired level. The formulations according to the present invention are simple to blend to a near neutral pH range, as is required in engine antifreeze systems.

5 Dibasic acids may be included in order to further improve corrosion protection, i.e. from 0.1 to 15 weight percent, calculated as the free acid of a C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> hydrocarbyl dibasic acid or the salt thereof. The dibasic acid component of the above-described corrosion inhibitor may be any hydrocarbyl C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> dibasic acid or the alkali metal, ammonium, or amine salt of said acid, preferably at least one C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> hydrocarbyl dibasic acid or the alkali metal, ammonium, or amine salt of said acid. Included within this group are both  
10 aromatic and aliphatic C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> dibasic acids and salts, preferably C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> aliphatic dibasic acids and the alkali metal, ammonium, or amine salts of said acids. This would include one or more of the following acids: suberic, azelaic, sebacic, undecanedioic, dodecanedioic, the diacid of dicyclopentadiene (hereinafter referred to as DCPDDA), terephthalic, and mixtures thereof. Sebacic acid is particularly preferred. Any alkali metal, ammonium, or amine can be used to form the dibasic acid salt; however, alkali metals are preferred.  
15 Sodium and potassium are the preferred alkali metals for use in forming the dibasic acid salt. The combination of monobasic acid, dibasic acid, imidazole and hydrocarbyl triazole is particularly preferred.

One or more additional conventional corrosion inhibitors may also be employed in combination with the above-described corrosion inhibitor. Such conventional corrosion inhibitors may be employed at concentrations of 0.01-5.0 wt. %, and may be selected from the group comprising: alkali metal borates, alkali metal  
20 silicates, alkali metal benzoates, alkali metal nitrates, alkali metal nitrites, alkali metal molybdates, and hydrocarbyl thiazoles. The most preferred conventional corrosion inhibitors for use in combination with the novel corrosion inhibitor of the instant invention are hydrocarbyl triazoles, hydrocarbyl thiazoles, and sodium metasilicate pentahydrate. Organosilane stabilizers may also be employed in conjunction with the sodium metasilicate pentahydrate.

25 The method of this invention will be further illustrated by the following examples. In the following examples, all percents are weight percents unless otherwise specified.

### **EXAMPLES**

30 A number of antifreeze concentrate formulations were prepared comprising a major amount of ethylene glycol (at least 93 wt%).

#### Example 1 (Comparative)

35 An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 3.5% 2-ethylhexanoic acid, and 2% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

#### Example 2 (Comparative)

40 An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolyltriazole, and 0.02% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

#### Example 3 (Comparative)

45 An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolyltriazole, 3.5% 2-ethyl hexanoic acid, and 2% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

#### Example 4 (Comparative)

50 An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, and 0.8% imidazole.

#### Example 5 (Invention)

55 An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolyltriazole, 3.5% 2-ethyl hexanoic acid, 0.1% imidazole, and 2% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 6 (Invention)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 3.5% 2-ethyl hexanoic acid, 0.8% imidazole, and 1.75% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 7 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 3.5% sebacic acid, and 2.75% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 8 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 3.5% sebacic acid, and 2.8% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 9 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 3.5% sebacic acid, 0.5% imidazole, 2.53% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 10 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 0.85% sebacic acid, 1.65% octanoic acid, and 1.55% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 11 (Invention)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 0.85% sebacic acid, 1.65% octanoic acid, 0.5% imidazole, and 1.55% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 12 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 3.5% hexanoic acid, and 2.13% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 13 (Invention)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 3.5% hexanoic acid, 0.8% imidazole, and 1.76% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 14 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 3.25% 2-ethyl hexanoic acid, 0.25% sebacic acid, and 2.07% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 15 (Comparative)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolytriazole, 3.25% 2-ethyl hexanoic acid, 0.25% sebacic acid, 1.15% borax (10aq), and 2.07% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Example 16 (Invention)

An antifreeze formulation was prepared comprising a major amount of ethylene glycol, 0.2% tolyltriazole, 3.25% 2-ethyl hexanoic acid, 0.25% sebacic acid, 0.8% imidazole, and 1.85% NaOH (50%) to modify the pH of the formulation to between 7.0 and 9.0.

Table I shows the results of dynamic high temperature corrosion tests carried out according to MTU for an aliphatic acid inhibitor formulation, without buffer, with borate and imidazole. Low corrosion rates are found for the buffer-free formulation and for the formulation containing imidazole as a buffer agent. High corrosion rates are found for the formulation containing borate. It can be seen that although borates may provide pH buffer capacity, corrosion protection of aluminium is affected.

**TABLE I**

Duration        48 hours                      Heat input                      1890 W  
 Pressure        1.5 bar                      Cell input temperature    85°C  
 Velocity        3.5 l/min                      Cell output temperature 92°C

Example	System	Wt loss (mg/coupon)
Example 14 (Comparative)	Monoacid/diacid inhibitors	5.1
Example 15 (Comparative)	Monoacid/diacid inhibitors with borate	62.6
Example 16 (Invention)	Monoacid/diacid inhibitors with imidazole	1.5

The corrosion inhibiting properties of various examples of the instant invention were also tested via Rapid Cyclic Potentiokinetic Polarization Scanning (RCP). This technique is described in the CEBELCOR (Centre Belge d'Etude de la Corrosion) publication Rapports Techniques, vol. 147, R.T. 272 (Aug. 1984). The technique measures rupture or pitting potential ( $E_R$ ) as well as repassivation potential ( $E_p$ ). The potentials are measured with a silver reference electrode and a working electrode constructed from the material subject to corrosive attack. The higher (more positive) the  $E_R$  value, the more effective a given antifreeze formulation is in preventing pitting corrosion initiation and progress. Similarly, a higher (more positive)  $E_p$  value indicates that the particular corrosion inhibitor formulation has a greater ability to repassivate existing pits and crevices. Table II sets forth data obtained from RCP scans with an aluminum working electrode for various examples. As illustrated by the  $E_R$  and  $E_p$  data obtained, the instant invention encourages a synergistic resistance to pitting and crevice corrosion attack. Table III sets forth data obtained using a copper electrode.

TABLE II  
RAPID CYCLIC POTENTIOKINETIC POLARIZATION (RCP) SCANS TO DETERMINE  
CORROSION INHIBITOR EFFECTIVENESS ON ALUMINUM  
(33 % w/w antifreeze in hard corrosive water)

Example	TTZ	EHA	SA	OA	C7	IMIDAZOLE	BORAX 10 <sup>-4</sup>	H <sub>2</sub> OH (50%)	E <sub>R</sub> (mv)	E <sub>P</sub> (mv)
Example 1 (comparative)	-	3.5	-	-	-	-	-	2.00	940	-600
Example 2 (comparative)	0.2	-	-	-	-	-	-	0.02	-460	-480
Example 3 (comparative)	0.2	3.5	-	-	-	-	-	2.00	950	-600
Example 4 (comparative)	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-400	-500
Example 5 (invention)	0.2	3.5	-	-	-	0.1	-	2.00	1680	920
Example 6 (invention)	0.2	3.5	-	-	-	0.8	-	1.75	1600	960
Example 7 (comparative)	-	-	3.5	-	-	-	-	2.75	850	-600
Example 8 (comparative)	0.2	-	3.5	-	-	-	-	2.80	270	-580
Example 9 (comparative)	0.2	-	3.5	-	-	0.5	-	2.53	230	-500
Example 10 (comparative)	0.2	-	0.85	1.65	-	-	-	1.55	1100	-550
Example 11 (invention)	0.2	-	0.85	1.65	-	0.5	-	1.55	1500	260
Example 12 (comparative)	-	-	-	-	3.5	-	-	2.13	*	*
Example 13 (invention)	0.2	-	-	-	3.5	0.8	-	1.76	*	*
Example 14 (comparative)	0.2	3.25	0.25	-	-	-	-	2.07	*	*
Example 15 (comparative)	0.2	3.25	0.25	-	-	-	1.15	2.07	*	*
Example 16 (invention)	0.2	3.25	0.25	-	-	0.8	-	1.85	*	*

TTZ      tolyltriazole      SA      sebacic acid      C7      hexanoic acid      \* not measured  
EHA      2-ethyl hexanoic acid      OA      octanoic acid

E<sub>R</sub> Rupture Pitting Potential at 50  $\mu$  A

E<sub>P</sub> Repassivation Potential at 50  $\mu$  A

**TABLE III**  
**RAPID CYCLIC POTENTIOKINETIC POLARIZATION (RCP) SCANS TO DETERMINE**  
**CORROSION INHIBITOR EFFECTIVENESS ON COPPER**  
**(33 % w/w antifreeze in hard corrosive water)**

Example	TTZ	EHA	SA	OA	C7	IMIDAZOLE	DORAX 10sg	NaOH (50%)	E <sub>R</sub> (mv)	E <sub>P</sub> (mv)
Example 1 (comparative)	•	3.5	•	•	•	•	•	2.00	850	10
Example 2 (comparative)	0.2	•	•	•	•	•	•	0.02	750	180
Example 3 (comparative)	0.2	3.5	•	•	•	•	•	2.00	1600	150
Example 4 (comparative)	•	•	•	•	•	•	•	•	220	220
Example 5 (invention)	0.2	3.5	•	•	•	0.8	•	•	1600	>3000
Example 6 (invention)	0.2	3.5	•	•	•	0.1	•	2.00	1600	>3000
Example 7 (comparative)	•	•	3.5	•	•	0.8	•	1.75	1600	>3000
Example 8 (comparative)	0.2	•	3.5	•	•	•	•	2.75	1200	1300
Example 9 (comparative)	0.2	•	3.5	•	•	•	•	2.80	1500	1700
Example 10 (comparative)	0.2	•	0.85	1.65	•	0.5	•	2.53	1700	>3000
Example 11 (invention)	0.2	•	0.85	1.65	•	•	•	1.55	1630	1620
Example 12 (comparative)	•	•	•	•	•	0.5	•	1.55	1600	>3000
Example 13 (invention)	0.2	•	•	•	3.5	•	•	2.13	•	•
Example 14 (comparative)	0.2	3.25	0.25	•	3.5	0.8	•	1.76	•	•
Example 15 (comparative)	0.2	3.25	0.25	•	•	•	•	2.07	•	•
Example 16 (invention)	0.2	3.25	0.25	•	•	•	1.15	2.07	•	•
TTZ	tolyltriazole	SA	sebacic acid	•	•	0.8	•	1.85	•	•
EHA	2-ethyl hexanoic acid	OA	octanoic acid	•	C7	hexanoic acid	•	•	* not measured	•

E<sub>R</sub> Rupture Pitting Potential at 50  $\mu$  A

E<sub>P</sub> Repassivation Potential at 50  $\mu$  A

It can be seen that compounds comparable to imidazole, such as hydrocarbyl triazoles, do not cause any significant change in pitting and repassivation potential for aluminium. Hydrocarbyl triazoles do, as explained above, improve corrosion protection of copper and copper alloys. Thus Table III shows that the addition of tolyltriazole to coolant solutions containing, e.g. a monoacid, improves copper protection. The addition of imidazole to such systems is seen to increase E<sub>R</sub> and E<sub>P</sub>.

The synergistic effect for aluminium protection shown by the combination of imidazole and monobasic aliphatic acids is not shown if dibasic aliphatic acids are used. However, the synergistic corrosion protection afforded by monoacid-diacid formulations (as discussed in EP-A-0229440) is enhanced by the use of imidazole.

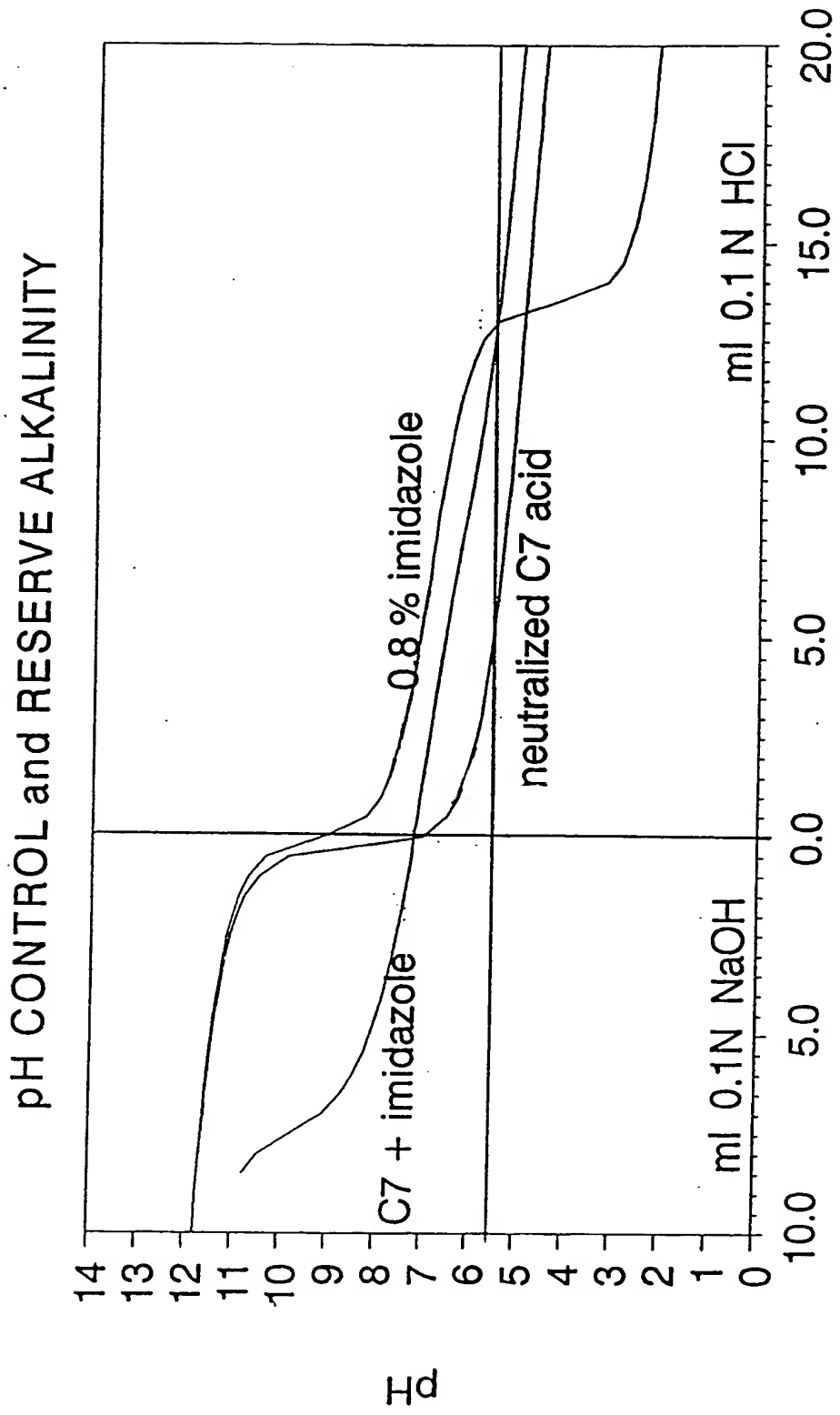
Figure 1 demonstrates that excellent pH control and buffer capacity near neutral pH is provided when using combinations of partly neutralised aliphatic acid corrosion inhibitors and imidazole.

Titration curves (pH in function of addition of 0.1N HCl) according to ASTM D1121 (reserve alkalinity) are shown for coolant solutions containing respectively 0.8% imidazole, 3.5% heptanoic acid (C7 monoacid) neutralised to pH 7.2 and the combination of partly neutralised heptanoic acid and imidazole. Similarly, titration curves with 0.1N NaOH are shown (reserve acidity). Percentages are based on monoethylene glycol present. The formulations according to the invention will provide excellent buffering action and neutralise acids introduced into the coolant by, e.g. exhaust gas leakage, by residual acid cleaner or by the oxidation of ethylene glycol.

## Claims

1. An antifreeze concentrate comprising a water soluble liquid alcohol freezing point depressant and a corrosion inhibitor consisting of carboxylic acids or their salts and a triazole compound, wherein the concentrate contains 1) from 0.1 to 15 weight percent, calculated as the free acid, of a C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> aliphatic monobasic acid or the alkali metal, ammonium or amine salt thereof, 2) from 0.1 to 0.5 weight percent of a hydrocarbyl triazole, and 3) from 0.05 to 5 weight percent imidazole, said weight percentages being based on the amount of liquid alcohol present.
2. The anti-freeze concentrate according to Claim 1, characterised in that the concentrate contains from 0.1 to 2.5 weight percent, calculated as the free acid, of a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> aliphatic monobasic acid and from 0.1 to 2.5 weight percent, calculated as the free acid, of a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> hydrocarbyl dibasic acid or the alkali metal, ammonium or amine salts of said acids.
3. The anti-freeze concentrate according to Claims 1 or 2, characterised in that the aliphatic monobasic acid is octanoic acid and the dibasic acid is sebacic acid.
4. The anti-freeze concentrate according to any of the preceding claims, characterised in that the concentrate contains from 0.1 to 0.3 weight percent of tolyltriazole or benzotriazole.
5. The anti-freeze concentrate according to any of the preceding claims, characterised in that the concentrate contains an alkali metal borate, silicate, benzoate, nitrate, nitrite, molybdate and/or hydrocarbazole as an additional corrosion inhibitor.
6. The anti-freeze concentrate according to Claim 5, characterised in that the additional corrosion inhibitor is present from 0.01 to 5 weight percent.
7. The anti-freeze concentrate according to Claims 5 or 6, characterised in that the additional corrosion inhibitor is sodium metasilicate pentahydrate.
8. The anti-freeze concentrate according to any of the preceding claims, characterised in that the pH of the concentrate is in the range 6.5 to 8.5.
9. The anti-freeze concentrate according to Claim 8 characterised in that the pH is adjusted by the addition of sodium hydroxide.
10. The anti-freeze concentrate according to any of the preceding claims characterised in that the liquid alcohol freezing point depressant is ethylene glycol.
11. An aqueous coolant composition having a depressed freezing point comprising water and from 10 to 90 weight percent of an anti-freeze concentrate according to any of the Claims 1 to 10.

FIGURE 1







European Patent  
Office

## EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 92 30 3005

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
Y D	EP-A-0 229 440 (TEXACO) & US-A-4647392 * page 3, line 26 - page 4, line 37 * * examples 17,19a,19d,20b,21b ---	1-11	C09K5/00 C23F11/12 C23F11/14
Y	DE-A-2 235 093 (BAYER AG)  * claims 1-3 * * column 3, line 17 - column 5, line 31 * * column 10; examples 1-8 * ---	1,5,10, 11	
Y	EP-A-0 352 120 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) * page 2, line 45 - page 3, line 13 * ---	1-11	
Y	GB-A-2 059 432 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) * page 1, line 16 - line 19 * * page 1, line 39 - page 2, line 11 * * examples 1-3 * ---	1,4,5,7, 10,11	
Y	US-A-4 389 371 (J.C.WILSON)  * column 3, line 8 - line 68 * * column 4, line 31 - line 40 * ---	1,4,5, 10,11	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
Y,D	EP-A-0 251 480 (TEXACO)  * page 7, line 3 - page 8, column 37 * * page 10, line 1 - line 16 * ---	1-5,10, 11	C09K C23F
Y	EP-A-0 308 037 (TEXACO)  * page 4, line 4 - page 5, line 22 * -----	1-6,10, 11	
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 02 DECEMBER 1992	Examiner BOULON A.F.J.
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b>			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document	

EPO FORM 1503 01.82 (P0601)



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 janvier 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/00902 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C23F 11/10, C09K 5/20
- (21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01760
- (22) Date de dépôt international: 23 juin 2000 (23.06.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité:  
99/08214 28 juin 1999 (28.06.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): VALOT, Emeryc [FR/FR]; 4, rue Sainte-Geneviève, F-78220 Viroflay (FR).
- (74) Mandataire: OHRESSER, François; ATOFINA, Dépt. Propriété Industrielle, 4/8 Cours Michelet, F-92091 Paris La Défense (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CORROSION INHIBITING COMPOSITIONS FOR HEAT TRANSFER FLUIDS

(54) Titre: COMPOSITIONS INHIBITRICES DE LA CORROSION POUR FLUIDES DE TRANSFERT DE CHALEUR

(57) Abstract: The invention concerns compositions for inhibiting corrosion of various metals by heat transfer fluids consisting of a combination of an unsaturated monocarboxylic acid, a saturated monocarboxylic or dicarboxylic acid, a 1,3,5-triazine tricarboxylic derivative and an azole compound derivative. Said compositions inhibit corrosion by cavitation in particular.

(57) Abrégé: On décrit des compositions inhibitrices multimétaux de la corrosion par les fluides de transfert de chaleur qui sont constituées par l'association d'un acide monocarboxylique insaturé, d'un acide mono- ou dicarboxylique saturé, d'un dérivé tricarboxylique de la 1, 3, 5-triazine et d'un dérivé azole. Ces compositions inhibent en particulier la corrosion par cavitation.

WO 01/00902 A1



## **COMPOSITIONS INHIBITRICES DE LA CORROSION POUR FLUIDES DE TRANSFERT DE CHALEUR**

Le domaine de l'invention est celui des liquides aqueux utilisables comme  
5 fluides de transfert de chaleur pour circuits de refroidissement, par exemple les circuits de refroidissement des moteurs à combustion interne, à la corrosivité desquels il s'agit de remédier.

L'eau et les solutions aqueuses sont très largement utilisées comme fluides de refroidissement dans des circuits construits en métaux variés, cuivre,  
10 acier, aluminium, fonte et leurs alliages, qu'ils attaquent dès que des conditions de corrosion se trouvent réalisées. Les facteurs de corrosion sont nombreux : présence d'ions, températures importantes, pression, écoulement des fluides (corrosion par cavitation), couplage aux soudures. Une attention toute particulière devra être portée aux phénomènes de corrosion par cavitation.

15 La première conséquence de la corrosion est la perte de matière des parois des circuits et leur perforation. S'y ajoute la formation de produits de corrosion dont les dépôts perturbent les transferts de chaleur entre le fluide et les parois du circuit, et engendrent des surchauffes au niveau des parois chaudes avec des risques importants de rupture des pièces mécaniques sensibles.

20 Les produits utilisés pour abaisser le point de congélation de l'eau constituent un facteur particulièrement aggravant de la corrosivité des fluides de refroidissement. On a peu à peu renoncé à l'utilisation de saumures salines à l'agressivité desquelles, en particulier envers les soudures et l'aluminium, on n'a jamais vraiment trouvé de solution satisfaisante. L'industrie s'est ralliée aux antigels  
25 organiques de la classe des alcools, méthanol, éthanol, 2-propanol, glycérol, éthylèneglycol, diéthylèneglycol, propylèneglycol, méthyl-, éthyl-, propyl-, butyléther de l'éthylèneglycol et 1-méthoxy-2-propanol. L'éthylèneglycol est de loin aujourd'hui l'antigel le plus utilisé. Le problème reste néanmoins posé de protéger  
30 contre la corrosion les circuits de refroidissement alimentés en fluides aqueux comportant ou non des antigels organiques, de développer des compositions inhibitrices de la corrosion dans de tels milieux, et si possible de formuler des compositions antigel elles-mêmes inhibitrices de la corrosion.

Des contraintes particulières relatives à la protection de l'environnement pèsent sur ces compositions. Il est proscrit ou en tout cas fortement déconseillé, d'y faire entrer des phosphates, des nitrites, des borates, des molybdates et des amines associées à des nitrites, qui dans l'art antérieur avaient pourtant été  
5 préconisés et pour certains largement utilisés. Les phosphates précipitent au contact des eaux dures, et de ce fait leur concentration et leur activité diminue (déplétion), ce contre quoi on peut lutter, mais au prix d'une augmentation du coût de la protection, par utilisation de certains additifs (JP-A-62205183) ; ces phosphates sont en outre nuisibles pour l'environnement (eutrophisation de  
10 l'eau). Les amines lorsqu'elles sont associées aux nitrites engendrent le risque de formation de nitrosamines, produits fortement toxiques. Les rejets de fluides additivés de dérivés du bore ou de molybdates sont également nocifs et exigent un traitement avant leur renvoi dans l'environnement. On s'est donc orienté résolument vers d'autres inhibiteurs organiques, ce qui a donné lieu à de très nombreuses publications et de très nombreux brevets, dont par exemple :

- la demande US n°819 321, citée dans US 4,759,864, relative à un anti-gel basé sur l'association d'un acide alkylbenzoïque (ou alkylbenzoate) avec un acide monocarboxylique (ou carboxylate) en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> et du triazol, avec un dérivé d'acide aminophosphonique comme inhibiteur de précipitation et acide polyacryli-  
20 que (polyacrylate) comme stabilisant ;

- US 4,647,392 pour un antigel avec acide monocarboxylique (monocarboxylate) en C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, diacide (sel) en C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> et dérivé du triazol ;

- US 4,657,689 pour un antigel comportant un acide carboxylique (carboxylate) en C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, un acide dicarboxylique (ou sel) en C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, un dérivé du  
25 triazol et un sulfonate alcalin en C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> ;

- US 4,588,513 pour antigel avec acide dicarboxylique (ou un sel), un silicate alcalin et un dérivé du triazol ;

- US 2,832,742 pour un inhibiteur comprenant un acide carboxylique en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> et l'acide p-terbutylbenzoïque ;

30 - US 4,759,864 pour un antigel comportant un acide en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un sel, un dérivé alcalin du bore et un dérivé du triazol.

L'article de G.T. Hefter et al. "Organic Corrosion Inhibitor in Neutral Solutions" paru dans "Corrosion-Vol. 53, n°8, 1997, NACE International" pages 657-667, fait le point des problèmes rencontrés dans la corrosion multi-métaux.

Mais de toute façon, ces compositions laissent non résolu de façon satisfaisante le problème de la corrosion par cavitation, qui reste une préoccupation importante notamment des constructeurs de moteurs pour automobiles. Les compositions de la présente invention apportent une réponse à ce problème qui s'exprime pratiquement dans leur conformité aux exigences du test dit de "cavitation" en même temps que celles des tests classiques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice à chaud vis-à-vis de différents métaux dans un liquide antigel. Le test de "cavitation" CEC C-05X-95, est celui qui fournit une évaluation des performances d'une composition inhibitrice à l'égard de la corrosion de l'acier et de l'aluminium par cavitation d'un fluide éventuellement antigel circulant en boucle dans des conditions normalisées de débit, de température et de pression. Ces tests sont décrits dans les exemples.

La présente invention est celle d'un procédé pour inhiber la corrosion multimétaux par les fluides de transfert de chaleur, que ces fluides contiennent ou non un composé organique abaissant le point de congélation, qui consiste à introduire dans lesdits fluides 3 à 6 % en poids, et de préférence 3,8 à 5 %, d'un système d'inhibiteurs organiques constitué de :

- (I) 5 à 15 % en poids d'au moins un acide monocarboxylique insaturé à 10-18 atomes de carbone ou d'un de ses sels de métal alcalin, d'amine du groupe de la monoéthylamine, diéthylamine, triéthylamine ou d'alcanolamine du groupe de la monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ou méthyldiéthanolamine ;

- (II) 40 à 70 % en poids d'au moins un acide carboxylique saturé pris dans le groupe comprenant les acides monocarboxyliques saturés à 5-16 atomes de carbone et les acides dicarboxyliques saturés à 4-12 atomes de carbone, ou un sel de métal alcalin ou d'amine ou d'alcanolamine de ces acides ;

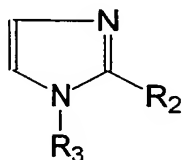
- (III) 20 à 40 % en poids d'un dérivé tricarboxylique de la 1,3,5-triazine répondant à la formule :



dans laquelle R est un groupe carboxyalkyle à 2-6 atomes de carbone, ou un sel de métal alcalin ou d'amine ou d'alcanolamine de ce dérivé

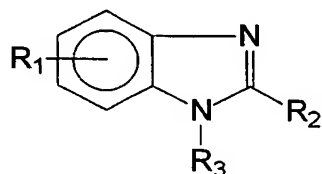
5 - (IV) 1 à 5 % en poids d'un dérivé azole pris dans le groupe constitué par :

(a) les imidazoles de formule :

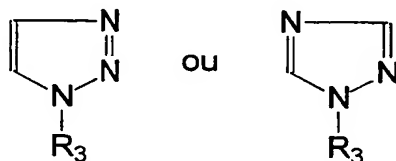


(b) les benzimidazoles de formule

10

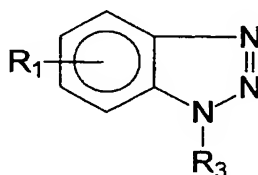


(c) les triazoles de formule



15

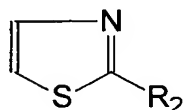
(d) les benzotriazoles de formule





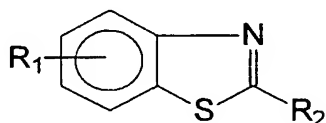
(e) le tétrahydrobenzotriazole

(f) les thiazoles de formule



5

(g) les benzothiazoles de formule



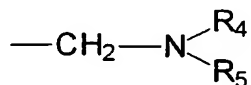
(h) et les sels de métaux alcalins de ces dérivés azoles,

10 formules dans lesquelles

$R_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

$R_2$  est un atome d'hydrogène ou un radical mercapto

$R_3$  est un atome d'hydrogène ou un radical de formule



15

avec  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentant un radical 2-éthylhexyle ou hydroxyalkyle, en particulier un reste éthanol.

Dans une forme préférée de mise en œuvre du procédé de l'invention, le rapport pondéral des constituants I et II (I/II) sera compris entre 5 et 15 et, de préférence, entre 8 et 12, et le rapport pondéral des constituants I et II d'une part et III (I + II/III) sera compris entre 1.5 et 3 et, de préférence, entre 1.9 et 2.2.

Pour les sels des acides organiques, les pourcentages poids sont ramenés à la fraction acide du sel concerné.

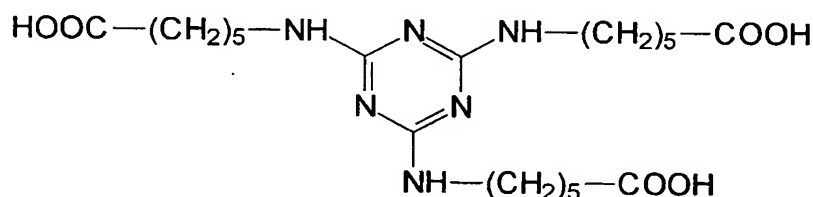
Parmi les acides monocarboxyliques saturés en C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, on préfère les acides en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, en particulier l'acide n-hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide n-octanoïque et l'acide nonanoïque ;

Parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques à chaînes saturées en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, on préfère les acides en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, en particulier l'acide subérique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique.

Parmi les acides monocarboxyliques insaturés en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, on préfère l'acide undécylénique.

Quand on utilise ensemble un acide monocarboxylique et un acide dicarboxylique saturés, il est avantageux de les associer dans un rapport massique diacide/monoacide de 0,1:1 à 10:1, de préférence 0,6:1 à 5:1.

Le dérivé tricarboxylique de la 1,3,5 triazine préféré est le composé de formule :



RN = 80584-91-4

ou son sel de triéthanolamine.

Le système inhibiteur selon l'invention peut être utilisé dans des fluides aqueux avec ou sans antigel pour circuits de refroidissement et en particulier pour circuits de refroidissement de moteurs à combustion interne.

On peut le mettre en œuvre en introduisant directement dans le fluide de transfert les divers composants du système inhibiteur. Il est plus commode d'employer des solutions-mères qui sont des solutions aqueuses comportant de 10 à 60 % en poids du système inhibiteur constitué par les composants (I), (II), (III) et (IV) tels que décrits plus haut, et dont le pH sera ajusté par neutralisation, par exemple par la soude afin de solubiliser l'ensemble des composants et de telle sorte que le pH du fluide de transfert sera dans l'intervalle 7-9, de préférence 7,5-8,5.

Ces solutions-mères aqueuses sont des compositions de l'invention. Si l'on veut obtenir à la fois une protection des circuits contre la corrosion et le gel, on utilisera plutôt des compositions antigels inhibitrices, également objets de la présente invention, constituées de :

- 5           –     0,1 à 10 % en poids de la composition inhibitrice ci-dessus décrite ;
- 90 à 99,9 % en poids d'une solution hydroalcoolique ayant un point de congélation inférieur à 0°C, de préférence compris entre -10 et -40°C, l'alcool étant pris dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol, le glycérol, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1-méthoxy-2-  
10   propanol, les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyléthers de l'éthylèneglycol. On préfère l'éthylèneglycol.

Le système d'inhibiteurs selon l'invention assure une protection contre la corrosion multimétaux dans les conditions de corrosion par cavitation (haute température, haute pression), a fortiori dans des conditions d'agressivité plus  
15   douces.

Le système d'inhibiteurs de l'invention peut être utilisé dans de larges gammes d'applications, mettant en œuvre les milieux de type fer ferreux, fonte, cuivre cuivreux et aluminium notamment. On peut citer le traitement de surface, le travail des métaux, le décapage peinture, la lubrification.

20

### **EXEMPLES**

Les exemples qui suivent feront mieux comprendre l'invention. Ils font appel aux résultats de tests régulièrement pratiqués dans l'industrie automobile qu'on rappelle ici :

- 25           - a) L'essai de corrosion en verrerie (ASTM D 1384 : "Corrosion test for Engine Coolants in Glassware"), qui permet de suivre les variations de poids de différents métaux (cuivre, soudure, laiton, acier, fonte d'acier, fonte d'aluminium) après une immersion de 336 heures (15 jours) à 88°C dans une eau corrosive additionnée d'antigel;
- 30           - b) Test de la plaque chaude (ASTM D 4340 : "Corrosion of cast aluminium alloys in Engine Coolants under Heat-rejecting Conditions"), par lequel on

suit les variations de poids d'un échantillon en fonte d'aluminium simulant un piston, chauffé à 135°C, pendant 168 heures (7 jours) et soumis à une pression de 193 kPa dans une solution corrosive (0,165 g/l de NaCl) comportant 25% d'antigel ;

- 5           - c) Test de cavitation (CEC C-05X-95), par lequel on mesure la variation de masse de corps d'épreuves constituées de disques en fonte d'acier et d'aluminium soumis à l'action de l'écoulement en boucle d'une solution corrosive selon ASTM D 1384 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 148 mg/l, NaCl : 165 mg/l,  $\text{NaHCO}_3$  : 138 mg/l) dans des conditions d'essai générant des différences de vitesse et de pression locales et
- 10 de température de nature à induire des phénomènes de cavitation et de corrosion. La température de l'essai est de 115°C, le débit du fluide de 300 l/h, la pression de 150 kPa. La durée de l'essai est de 72 heures.

Les essais prennent en compte trois types d'inhibiteurs :

- i) des compositions classiques minérales à base de nitrites, de borax ou
- 15 de molybdate de sodium,
- ii) des compositions organiques ou mixtes de l'art antérieur comportant de l'acide sébacique,
- iii) des compositions selon l'invention.

Pour toutes les compositions d'essai, les composants inhibiteurs ont été

20 solubilisés dans l'éthylèneglycol. Le pH de la solution concentrée a été ajustée entre 7 et 8 par addition de soude. La réserve alcaline (RA) de ces compositions, exprimée en millilitres d'acide chlorhydrique 0,1N est déterminée selon la norme ASTM D 1121-93. Ces solutions concentrées constituent les antigels. Les liquides de refroidissement sont obtenus par dilution à 50 % avec de l'eau désionisée. La

25 solution d'essai est constituée d'une solution corrosive à laquelle on a ajouté ce liquide de refroidissement, à raison de 33 % en volume si l'on applique la norme ASTM D 1384, 25 % en volume pour la norme ASTM D 4340, 20 % en volume pour la norme CEC C-05X-95.

Pour préparer les compositions exemplifiées, on a utilisé :

- 30           - comme acide monocarboxylique de type (I) l'acide heptanoïque ( $\text{C}_7$ ),

- comme acide monocarboxylique de type (II) l'acide undécylénique ( $C_{11:1}$ ),
- comme dérivé tricarboxylique de la triazine, le composé IRGACOR®L190 commercialisé par CIBA (L190 ; RN=80584-91-4),
- 5        - comme dérivé triazole, le tolyltriazole (TTZ)

### **EXEMPLE 1 :**

On a réalisé les compositions suivantes, en % en poids par rapport à la composition dans l'éthylèneglycol, les compositions V9 et V10 étant des compositions préférées selon l'invention ; les compositions V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> et V<sub>6</sub> sortant de l'invention.

Composant	COMPOSITION					
	V2	V3	V6	V8	V9	V10
C <sub>7</sub>	-	3	3	2	2,5	2,5
C <sub>11:1</sub>	-	-	-	0,2	0,3	0,3
L190	2	-	1	1	1	1,5
TTZ	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1

Les résultats aux divers tests selon les normes visées ci-dessous sont donnés dans le tableau 1.

- Pour ASTM D1384 - corrosion en verrerie - le test est passé avec succès si la perte de poids est inférieure à 5 mg sur cuivre, 5 mg sur laiton, 5 mg sur soudure, 2,5 mg sur acier, 4 mg sur fonte et 10 mg sur aluminium.
- Le test ASTM D4340 - plaque chaude - est passé si la perte de poids est inférieure à 1 mg/cm/semaine.
- Le test CEC C-05X-95 est considéré est accepté si la variation de poids est comprise entre -50 et +10 mg pour l'aluminium et entre -10 et +5 mg pour la fonte.

**TABLEAU 1**

		COMPOSITION					
Test	Spécifications	V2	V3	V6	V8	V9	V10
<b>ASTM D 1384</b>							
Cuivre	- 5 mg	-2,1	-0,1	-0,2	-0,4	-0,4	-0,2
Laiton	- 5 mg	-2,0	-0,1	-0,7	-0,5	-0,5	-0,4
Soudure	- 5 mg	-6,0	-4,0	-9,3	-44,4	-5,0	-5,0
Acier	- 2 mg	-3,5	-2,0	-1,0	-0,2	-0,2	-0,1
Fonte d'acier	- 4 mg	-4,7	-2,8	-1,0	-0,5	-0,5	-0,4
Fonte d'Al.	- 10 mg	-9,0	-8,0	-1,5	-0,3	-0,4	-0,3
<b>ASTM D 4340</b>							
Fonte d'Al.	-1 mg/cm <sup>2</sup> /sem.	-2,5	-1,1	-0,2	-0,4	-0,3	-0,1
<b>CEC C-05X-95</b>							
Fonte d'Al.	-50 +10 mg	-275	-240	-140	-55	-49,2	-45,0
Fonte d'acier	-10 +5 mg	+65	-14	+12	+8	+0,9	+0,5

On peut observer que passent l'ensemble des tests les seuls systèmes à  
 5 quatre composants inhibiteurs et dans les limites des compositions revendiquées.  
 On voit en particulier la difficulté à passer le test de cavitation.

**EXEMPLE 2 (comparatif) : compositions de l'art antérieur**

Ce sont des compositions organiques (O) ou organiques-minérales (M),  
 10 avec diacides (adipique (H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>) et sébacique (H<sub>2</sub>C<sub>10</sub>)), acide octanoïque (C<sub>8</sub>),  
 molybdate de sodium (Molyb.), nitrite de sodium (Nitrite) et tolyltriazole (TTZ)  
 contenant (en % en poids) :

Composant	COMPOSITION			
	O1	O2	O3	M1
C <sub>8</sub>	2	-	-	-
H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	-	1		
H <sub>2</sub> C <sub>10</sub>	1,5	3,5	4,25	4,5
Molyb.	-	-	-	0,25
Nitrite	-	-	-	0,25
TTZ	0,1	0,1	0,25	0,1

Les résultats des tests sont donnés dans le Tableau 2 ci-après.

5

**TABLEAU 2**

		COMPOSITION			
Test	Spécifications	01	02	03	M1
ASTM D 1384					
Cuivre	-5 mg	-1,5	-2,2	-2,2	-2,0
Laiton	-5 mg	-1,7	-2,0	-1,8	-1,5
Soudure	-5 mg	-10,2	-15	-2,1	-4,2
Acier	-2 mg	-0,5	-0,4	-0,2	-0,1
Fonte d'acier	-4 mg	-0,9	-0,7	+0,5	-0,5
Fonte d'Al.	-10 mg	-5,0	-7,1	-3,2	-3,0
ASTM D 4340					
Fonte d'Al.	-1 mg/cm²/sem.	-0,5	-1,0	-0,1	-0,2
CEC C-05X-95					
Fonte d'Al.	-50 +10 mg	-150	-275	-44	-48,0
Fonte d'acier	-10 +5 mg	+4	-20	+2,6	+2,0

Seule de toutes ces formules selon l'art antérieur, la composition tout-minéral passe l'ensemble des tests, mais avec des composants prohibés ou  
 10 fortement déconseillés. On peut également observer que la composition 03 présente des performances intéressantes sauf cependant dans le test

ASTM D 1384 pour la fonte d'acier où elle entraîne une prise de poids (au lieu d'une perte). Cette prise de poids est une contre-indication sur un bouchage potentiel des circuits.

Il est bien connu de l'homme de l'art que certains additifs complémentaires peuvent être incorporés dans ce type de formulation pour apporter des propriétés spécifiques. Parmi les produits les plus courants, on trouve des anti-mousses, des agents séquestrant et des colorants.

Parmi les anti-mousses commerciaux, les produits suivants sont particulièrement adaptés à la composition revendiquée :

- 10       - Wacker SE47 (tensioactif sur base silicone)
- Pluronic PE6100 de BASF (tensioactif non ionique)
- Ultra MS 455-3A (mélange d'un tensioactif silicone et d'un non ionique OP-OE)

La dose d'utilisation de ces produits est généralement comprise entre  
15   0.01 et 0.03 % en poids par rapport au total de la formulation de solutions-mères.

Parmi les séquestrants, un produit bien adapté aux formulations est le 1-hydroxyéthane-1,1 diphosphonique acide et en particulier le produit commercial DEQUEST 2010 de la Société SOLUTIA. Ce produit peut présenter une certaine activité vis-à-vis des tests de corrosion qui peut nécessiter un ajustement de la  
20   composition globale selon l'invention.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour inhiber la corrosion multimétaux par les fluides de transfert de chaleur, que ces fluides contiennent ou non un composé organique abaissant le point de congélation, qui consiste à introduire dans lesdits fluides 3 à 6 % en poids, et de préférence 3,8 à 5 %, d'un système d'inhibiteurs organiques constitué de :

- (I) 5 à 15 % en poids d'au moins un acide monocarboxylique insaturé à 10-18 atomes de carbone ou d'un de ses sels de métal alcalins, d'amine du groupe de la monoéthylamine, diéthylamine, triéthylamine ou d'alcanolamine du groupe de la monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ou méthyldiéthanolamine ;

- (II) 40 à 70 % en poids d'au moins un acide carboxylique saturé pris dans le groupe comprenant les acides monocarboxyliques saturés à 5-16 atomes de carbone et les acides dicarboxyliques saturés à 4-12 atomes de carbone, ou un sel de métal alcalin ou d'amine ou d'alcanolamine de ces acides ;

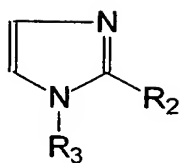
- (III) 20 à 40 % en poids d'un dérivé tricarboxylique de la 1,3,5-triazine répondant à la formule



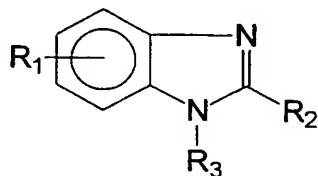
dans laquelle R est un groupe carboxyalkyle à 2-6 atomes de carbone, ou un sel de métal alcalin ou d'amine ou d'alcanolamine de ce dérivé

- (IV) 1 à 5 % en poids d'un dérivé azole pris dans le groupe constitué par :

(h) les imidazoles de formule :

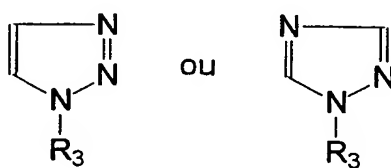


(i) les benzimidazoles de formule

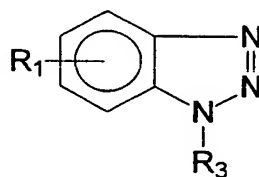


5

(j) les triazoles de formule



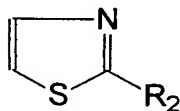
(k) les benzotriazoles de formule



10

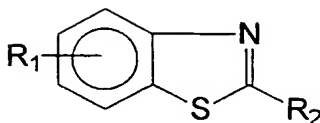
(l) le tétrahydrobenzotriazole

(m) les thiazoles de formule



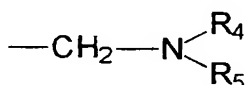
15

(n) les benzothiazoles de formule



(h) et les sels de métaux alcalins de ces dérivés azoles, formules dans lesquelles

- 5       $R_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle  
        $R_2$  est un atome d'hydrogène ou un radical mercapto  
        $R_3$  est un atome d'hydrogène ou un radical de formule



10      avec  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentant un radical 2-éthylhexyle ou hydroxyalkyle, en particulier un reste éthanol.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral I/II est compris entre 5 et 15, et de préférence entre 8 et 12, et le rapport pondéral I + II/III est compris entre 1,5 et 3 et de préférence entre 1,9 et 2,2.

15

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le système d'inhibiteurs organiques est constitué de :

- 20      - 6 à 8 % en poids du constituant (I) ;  
       - 55 à 65 % en poids du constituant (II) ;  
       - 25 à 35 % en poids du constituant (III) ;  
       - 2 à 3 % du constituant (IV).

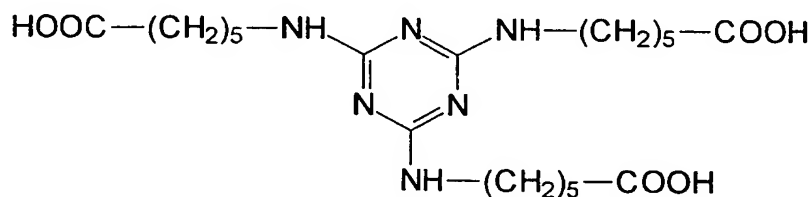
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide carboxylique saturé est l'acide n-hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide n-octanoïque ou l'acide nonanoïque.

25

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide dicarboxylique est l'acide subérique, l'acide azélaïque ou l'acide sébacique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  
5 l'acide monocarboxylique insaturé est l'acide undécylénique.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le dérivé tricarboxylique de la 1,3,5 triazine est le composé de formule :



10 8. Composition inhibitrice de la corrosion multimétaux constituée par une solution aqueuse titrant de 10 à 60 % en poids d'un système inhibiteur tel que décrit dans les revendications 1 à 5.

9. Composition antigel inhibitrice de la corrosion multimétaux compre-  
15 nant :

- 0,1 à 10 % en poids de la composition inhibitrice selon la revendication 8 ;
- 90 à 99,9 % en poids d'une solution hydroalcoolique ayant un point de congélation inférieur à 0°C, de préférence compris entre -10 et -40°C, l'alcool  
20 étant pris dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol, le glycérol, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1-méthoxy-2-propanol, les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyléthers de l'éthylèneglycol.

10. Composition antigel inhibitrice selon la revendication 7, dont l'alcool  
25 est l'éthylèneglycol.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/FR 00/01760

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23F11/10 C09K5/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 09670 A (CG CHEMIE GMBH) 27 May 1993 (1993-05-27) page 18, paragraphs 3,4; claim 14; example 58 ---	8
A	GB 2 194 782 A (CIBA GEIGY AG) 16 March 1988 (1988-03-16) page 3, line 4-13; claims 1,11 ---	1,4,5,7, 8
A	EP 0 553 962 A (CIBA GEIGY AG) 4 August 1993 (1993-08-04) page 7, line 3-14; claims 1,2 ---	1,5
A	EP 0 046 139 A (CIBA GEIGY AG) 17 February 1982 (1982-02-17) page 6, paragraph 1; claims 1,8 ---	1,5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2000

Date of mailing of the international search report

06/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01760

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13 October 1993 (1993-10-13) claims 1-4,10 ----	1,3,4,7, 8
A	US 5 749 947 A (GEKE JUERGEN ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) claim 1 ----	1
A	US 4 130 524 A (BOERWINKLE FRED P ET AL) 19 December 1978 (1978-12-19) column 3, line 54-64; claim 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/FR 00/01760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9309670	A	27-05-1993	DE 4138090 A AT 146338 T AU 671422 B AU 2648892 A BR 9206775 A CA 2123872 A CZ 9401234 A DE 59207737 D EP 0614333 A ES 2097926 T FI 942274 A HU 66953 A JP 7505610 T NO 941865 A US 5776934 A	27-05-1993 15-01-1997 29-08-1996 15-06-1993 07-11-1995 27-05-1993 15-03-1995 30-01-1997 14-09-1994 16-04-1997 16-05-1994 30-01-1995 22-06-1995 18-05-1994 07-07-1998
GB 2194782	A	16-03-1988	NONE	
EP 0553962	A	04-08-1993	CA 2087393 A JP 5255873 A	19-07-1993 05-10-1993
EP 0046139	A	17-02-1982	CA 1161632 A DE 3164877 D HK 85887 A JP 1028107 B JP 1735753 C JP 57054278 A SG 52787 G US 4402907 A	07-02-1984 23-08-1984 27-11-1987 01-06-1989 26-02-1993 31-03-1982 28-08-1987 06-09-1983
EP 0564721	A	13-10-1993	CA 2093411 A DE 69220209 D DE 69220209 T ES 2103888 T JP 7278855 A US 5366651 A	07-10-1993 10-07-1997 02-10-1997 01-10-1997 24-10-1995 22-11-1994
US 5749947	A	12-05-1998	DE 4436764 A AT 180022 T CA 2202678 A DE 59505930 D WO 9612054 A EP 0786019 A ES 2132722 T FR 2725599 A JP 10507231 T	18-04-1996 15-05-1999 25-04-1996 17-06-1999 25-04-1996 30-07-1997 16-08-1999 19-04-1996 14-07-1998
US 4130524	A	19-12-1978	DE 2852099 A GB 2009202 A JP 54085141 A	13-06-1979 13-06-1979 06-07-1979





# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Donnée internationale No  
PCT/FR 00/01760

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C23F11/10 C09K5/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23F C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 93 09670 A (CG CHEMIE GMBH) 27 mai 1993 (1993-05-27) page 18, alinéas 3,4; revendication 14; exemple 58 ---	8
A	GB 2 194 782 A (CIBA GEIGY AG) 16 mars 1988 (1988-03-16) page 3, ligne 4-13; revendications 1,11 ---	1,4,5,7, 8
A	EP 0 553 962 A (CIBA GEIGY AG) 4 août 1993 (1993-08-04) page 7, ligne 3-14; revendications 1,2 ---	1,5
A	EP 0 046 139 A (CIBA GEIGY AG) 17 février 1982 (1982-02-17) page 6, alinéa 1; revendications 1,8 --- -/--	1,5

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Torfs, F

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De internationale No

PCT/FR 00/01760

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13 octobre 1993 (1993-10-13) revendications 1-4, 10 ----	1, 3, 4, 7, 8
A	US 5 749 947 A (GEKE JUERGEN ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) revendication 1 ----	1
A	US 4 130 524 A (BOERWINKLE FRED P ET AL) 19 décembre 1978 (1978-12-19) colonne 3, ligne 54-64; revendication 1 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De internationale No

PCT/FR 00/01760

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9309670 A	27-05-1993	DE 4138090 A AT 146338 T AU 671422 B AU 2648892 A BR 9206775 A CA 2123872 A CZ 9401234 A DE 59207737 D EP 0614333 A ES 2097926 T FI 942274 A HU 66953 A JP 7505610 T NO 941865 A US 5776934 A	27-05-1993 15-01-1997 29-08-1996 15-06-1993 07-11-1995 27-05-1993 15-03-1995 30-01-1997 14-09-1994 16-04-1997 16-05-1994 30-01-1995 22-06-1995 18-05-1994 07-07-1998
GB 2194782 A	16-03-1988	AUCUN	
EP 0553962 A	04-08-1993	CA 2087393 A JP 5255873 A	19-07-1993 05-10-1993
EP 0046139 A	17-02-1982	CA 1161632 A DE 3164877 D HK 85887 A JP 1028107 B JP 1735753 C JP 57054278 A SG 52787 G US 4402907 A	07-02-1984 23-08-1984 27-11-1987 01-06-1989 26-02-1993 31-03-1982 28-08-1987 06-09-1983
EP 0564721 A	13-10-1993	CA 2093411 A DE 69220209 D DE 69220209 T ES 2103888 T JP 7278855 A US 5366651 A	07-10-1993 10-07-1997 02-10-1997 01-10-1997 24-10-1995 22-11-1994
US 5749947 A	12-05-1998	DE 4436764 A AT 180022 T CA 2202678 A DE 59505930 D WO 9612054 A EP 0786019 A ES 2132722 T FR 2725599 A JP 10507231 T	18-04-1996 15-05-1999 25-04-1996 17-06-1999 25-04-1996 30-07-1997 16-08-1999 19-04-1996 14-07-1998
US 4130524 A	19-12-1978	DE 2852099 A GB 2009202 A JP 54085141 A	13-06-1979 13-06-1979 06-07-1979

